



# Organisation de copolymères à blocs amphiphiles Polyéthylène-b-Polyéthylène glycol aux interfaces solides et liquides

Diane Fischer

## ► To cite this version:

Diane Fischer. Organisation de copolymères à blocs amphiphiles Polyéthylène-b-Polyéthylène glycol aux interfaces solides et liquides. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2015. Français. NNT : 2015MULH8192 . tel-01334046

**HAL Id: tel-01334046**

**<https://theses.hal.science/tel-01334046>**

Submitted on 20 Jun 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES ED 222**  
**Institut de Recherche Jean-Baptiste Donnet**  
**Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires**

## THÈSE

Présentée par :

**Diane FISCHER**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Haute Alsace**

Spécialité : Chimie des Matériaux

Soutenue le : **24 septembre 2015**

**Organisation de copolymères  
à blocs amphiphiles  
Polyéthylène-b-Polyéthylène glycol  
aux interfaces solides et liquides**

**Dr. BRACHAIS Claire-Hélène**  
**Pr. PILARD Jean-François**  
**Pr. GRISEL Michel**

**Pr. BISTAC Sophie**  
**Pr. BROGLY Maurice**

Présidente, Université de Dijon  
Rapporteur, Université du Maine  
Rapporteur, Université du Havre

Directrice de thèse, Université de Haute Alsace  
Co-directeur de thèse, Université de Haute Alsace

---



## *Remerciements*

J'adresse mes remerciements à Monsieur Xavier ALLONAS directeur du Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM) pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

Je tiens à vivement remercier le Professeur Sophie BISTAC et le Professeur Maurice BROGLY, mes directeurs de thèse, qui m'ont confié ce sujet de thèse pour trois années et qui m'ont fait confiance pour mener à bien ce travail. Leur gentillesse, leur disponibilité ainsi que la qualité de leur encadrement m'ont permis de travailler dans des conditions exceptionnelles.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Monsieur Jean-François PILARD, Professeur à l'Université du Maine et Monsieur Michel GRISEL, Professeur à l'Université du Havre, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie Madame Claire-Hélène Brachais, Maître de Conférences à l'Université de Dijon de m'avoir fait l'honneur d'accepter de participer au jury de cette thèse et également d'examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance et ma sympathie à Monsieur Didier LE NOUEN pour son aide précieuse en RMN.

Je souhaite remercier tous les stagiaires qui ont travaillé sur le sujet. Marion S. et Anne B. qui ont fait un travail extraordinaire et avec qui c'était un réel plaisir de travailler.

Je tiens à remercier tous les membres du LPIM pour ces trois années passées ensemble et les bons moments partagés. Tout particulièrement Elodie H., Edwige P et Kanda P. pour les discussions scientifiques ou simplement pour l'enthousiasme qu'elles ont su déployer au quotidien, Vincent C. pour son soutien et son amitié infaillibles, Marjolaine B. pour sa motivation à toute épreuve et ses précieux conseils, Caroline R. pour son humour unique et les nombreux fous-rires qui en découlent, et enfin Noémi F., Jérémy W. Agnès B. et Mathilde S. pour leur extrême gentillesse.

Je souhaite également remercier nos collègues du laboratoire de chimie organique, tout particulièrement Philippe B pour les discussions passionnantes partagées, ainsi que Aurélie M., Guillaume D. et Cédric T. pour leur bonne humeur et leur soutien durant ces trois années.

Finalement, je n'oublie pas de remercier tous mes proches et en particulier ma maman qui m'a rendu plus forte chaque jour et m'a montré que chaque instant compte, mon papa pour ses conseils avisés et enfin ma sœur pour sa bienveillance et ses épaules solides.





## REMERCIEMENTS

## INTRODUCTION GENERALE ..... 1

## CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.</b>	<b>COPOLYMERES A BLOCS AMPHIPHILES COMME TENSIOACTIFS.</b>	<b>11</b>
I.1.	Molécule amphiphile.....	11
I.2.	Copolymère à blocs.....	13
I.3.	Copolymères à blocs amphiphiles.....	17
<b>II.</b>	<b>COPOLYMERES A BLOCS PE-b-PEG .....</b>	<b>18</b>
II.1.	Polyéthylène.....	18
II.1.1.	Structure chimique .....	18
II.1.2.	Cristallinité .....	19
II.1.3.	Structure cristalline.....	20
II.1.4.	Applications .....	23
II.2.	Polyéthylène glycol.....	23
II.2.1.	Structure chimique .....	23
II.2.2.	Solubilité .....	24
II.2.3.	Cristallinité .....	24
II.2.4.	Structure cristalline.....	25
II.2.5.	Mélange de polymères à base de PEG.....	27
II.2.6.	Applications .....	29
II.3.	Copolymères à blocs PE-b-PEG .....	30
II.3.1.	Synthèse.....	30
II.3.2.	Masse molaire .....	30
II.3.3.	Longueur des blocs .....	31
II.3.4.	Applications .....	31
<b>III.</b>	<b>PROPRIETES DES COPOLYMERES À BLOCS CRISTALLISABLES ....</b>	<b>32</b>
III.1.	Etat massique.....	32
III.2.	Adsorption aux interfaces solides.....	35
III.2.1.	Films minces structurés .....	35
III.2.2.	Morphologie .....	36
III.2.3.	Préparation de films de copolymères à blocs.....	36
III.2.4.	Confinement et effet de l'épaisseur.....	37
III.2.5.	Effet de la concentration.....	39
III.2.6.	Modification de la chimie de surface du substrat.....	40
<b>IV.</b>	<b>PROPRIETES DES COPOLYMERES EN SOLUTION.....</b>	<b>42</b>
IV.1.	Solutions de molécules amphiphiles .....	42
IV.2.	Diffusion aux interfaces .....	45
IV.2.1.	Tension de surface et tension interfaciale .....	45
IV.2.2.	Interface eau/air.....	46
IV.2.3.	Interface liquide/liquide.....	47

## SOMMAIRE

---

IV.2.4. Surfactants à base de PEG .....	47
<b>IV.3. Micellisation</b> .....	<b>50</b>
IV.3.1. Système micellaire .....	50
IV.3.2. Préparation de systèmes micellaires .....	52
IV.3.3. Techniques de caractérisation .....	53
IV.3.4. Morphologie des micelles .....	54
IV.3.5. Adsorption de systèmes micellaires .....	56
<b>IV.4. Viscoélasticité interfaciale</b> .....	<b>57</b>
IV.4.1. Techniques de caractérisation .....	58
IV.4.2. Couches adsorbées de surfactant .....	59
IV.4.3. Interface eau/air .....	59
IV.4.4. Interface eau/liquide .....	61
IV.4.5. Surfactants à base de PEG .....	61
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>64</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>66</b>

## CHAPITRE II: MATERIAUX ET TECHNIQUES

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>77</b>
<b>I. MATERIAUX</b> .....	<b>78</b>
I.1. Polymères et copolymères .....	78
I.2. Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique du proton $^1\text{H}$ RMN .....	79
I.2.1. Principe et appareillage .....	79
I.2.2. Spectre et attribution des pics .....	79
I.2.3. Masse molaire moyenne en nombre et ratio des blocs PE et PEG .....	80
I.2.4. Vérification des données « fournisseur » .....	81
<b>II. SUBSTRATS</b> .....	<b>83</b>
II.1. Elaboration de substrats modèles .....	83
II.1.1. Substrats non greffés .....	83
II.1.2. Couches auto-assemblées .....	84
II.1.3. Substrats métallisés Au .....	85
II.1.4. Substrats hydrophiles et hydrophobes .....	86
<b>III. DEPOT DE FILMS PE-b-PEG</b> .....	<b>88</b>
III.1. Film épais .....	88
III.2. Film mince .....	89
III.2.1. Dissolution .....	89
III.2.2. Spin-coating .....	91
III.2.3. Evaporation .....	92
<b>IV. TECHNIQUES D'ANALYSES : ETAT SOLIDE</b> .....	<b>92</b>
IV.1. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) .....	92
IV.1.1. Principe .....	92
IV.1.2. Appareillage .....	92

## SOMMAIRE

IV.1.3. Intérêt .....	93
IV.2. La microscopie optique couplée avec une cellule chauffante .....	95
IV.2.1. Principe .....	95
IV.2.2. Appareillage .....	96
IV.2.3. Intérêt .....	97
IV.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	97
IV.3.1. Réflexion Totale Atténuée (ATR) .....	98
IV.3.2. Transmission couplée avec cellule une chauffante .....	100
IV.3.3. Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS). .....	102
IV.4. La microscopie à force atomique (AFM) .....	108
IV.4.1. Principe .....	108
IV.4.2. Appareillage .....	111
IV.4.3. Intérêt .....	111
<b>V. TECHNIQUES D'ANALYSES : ETAT SOLUTION .....</b>	<b>111</b>
V.1. Mesure de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante .....	112
V.1.1. Principe .....	112
V.1.2. Appareillage .....	113
V.1.3. Intérêt .....	114
V.2. Mesure des propriétés viscoélastiques par la méthode de la goutte oscillante ...	114
V.2.1. Principe .....	114
V.2.2. Appareillage .....	114
V.2.3. Intérêt .....	115
V.3. La diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....	117
V.3.1. Principe .....	117
V.3.2. Appareillage .....	117
V.3.3. Intérêt .....	117
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>118</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>119</b>

## CHAPITRE III: CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>126</b>
<b>I. DETERMINATION DU TAUX DE CRISTALLINITE PAR DSC .....</b>	<b>128</b>
I.1. Polyéthylène .....	128
I.2. Polyéthylène glycol .....	130
I.3. Evolution de la cristallinité du PEG en fonction de la longueur des chaînes .....	132
I.4. Copolymères PE-b-PEG.....	133
I.5. Influence de la composition du copolymère sur la cristallinité des blocs PE et PEG .....	136

<b>II.</b>	<b>MORPHOLOGIE ET CROISSANCE DES STRUCTURES CRISTALLINES</b>	<b>139</b>
II.1.	Polyéthylène.....	139
II.2.	Polyéthylène glycol .....	141
II.3.	Copolymère à blocs PE-b-PEG riche en PEG .....	143
II.4.	Copolymère PE-b-PEG riche en PE .....	146
II.5.	Copolymère PE-b-PEG de ratio PE/PEG équivalent.....	148
II.6.	Influence de la composition du copolymère sur la cristallinité des blocs PE et PEG.....	150
<b>III.</b>	<b>ETUDE DE LA CRISTALLINITE A L'ETAT MASSIQUE PAR FTIR ....</b>	<b>151</b>
III.1.	Spectre infrarouge du Polyéthylène.....	151
III.1.1.	Analyse des bandes cristallines du PE par ATR.....	151
III.1.2.	Détermination du taux de cristallinité du PE par transmission .....	154
III.2.	Spectre infrarouge du Polyéthylène glycol.....	157
III.2.1.	Analyse des bandes cristallines du PEG par ATR.....	157
III.2.2.	Influence de la cristallinité sur le spectre infrarouge ATR du PEG... ..	159
III.2.3.	Analyse FTIR en mode transmission des bandes d'absorption de la phase amorphe du PEG .....	161
III.3.	Spectres infrarouges de copolymères à blocs PE-b-PEG .....	162
III.3.1.	Attribution des bandes du COP C .....	162
III.3.2.	Influence de la composition du copolymère sur la réponse spectrale infrarouge .....	165
III.3.3.	Amorphisation de copolymères à blocs PE-b-PEG .....	167
	<b>CONCLUSION.....</b>	<b>168</b>
	<b>REFERENCES .....</b>	<b>171</b>

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>176</b>
<b>I. ORIENTATION MOLECULAIRE : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PM-IRRAS .....</b>	<b>177</b>
I.1. Echantillons.....	177
I.2. Approche qualitative .....	177
I.3. Approche quantitative .....	180
<b>II. POLYETHYLENE GLYCOL ADSORBE .....</b>	<b>181</b>
II.1. Substrats non greffés.....	181
II.1.1. Effet de l'adsorption sur l'organisation du PEG .....	181
II.1.2. Influence de la nature du substrat sur le spectre PM-IRRAS du PEG adsorbé en film mince .....	186

## SOMMAIRE

<u>II.2. Substrats greffés</u> .....	188
<i>II.2.1. Influence de la chimie du substrat sur l'organisation du PEG adsorbé aux interfaces solides</i> .....	188
<i>II.2.2. Détermination de l'angle d'inclinaison des chaînes PEG</i> .....	190
<i>II.2.3. Morphologie du PEG en film mince (AFM)</i> .....	195
<u>II.3. Modèles d'adsorption des chaînes PEG</u> .....	197
<b>III. COPOLYMERES PE-b-PEG ADSORBES</b> .....	<b>201</b>
<u>III.1. Effet de l'adsorption sur l'organisation des blocs PE et PEG</u> .....	201
<u>III.2. Influence de la chimie du substrat</u> .....	204
<u>III.3. Effet de la longueur du bloc PEG sur l'organisation des copolymères PE-b- PEG</u> .....	209
<u>III.4. Morphologie des films minces de copolymères PE-b-PEG</u> .....	211
<u>III.5. Modèles d'adsorption des blocs PE et PEG des copolymères PE-b-PEG</u> .....	213
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>215</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>217</b>

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>222</b>
<b>I. DETERMINATION DES TENSIONS INTERFACIALES</b> .....	<b>223</b>
<u>I.1. Interface liquide/air</u> .....	223
<i>I.1.1. Variation de la tension de surface en fonction du temps</i> .....	223
<i>I.1.2. Variation de la tension de surface en fonction de la concentration: détermination des concentrations micellaires critiques (CMC)</i> .....	226
<i>I.1.3. Organisation des copolymères PE-b-PEG à l'interface liquide/air</i> .....	232
<u>I.2. Interface liquide/liquide</u> .....	234
<i>I.2.1. Variation de la tension interfaciale en fonction du temps</i> .....	234
<i>I.2.2. Variation de la tension interfaciale eau/hexane en fonction de la concentration : détermination des concentrations micellaires critiques</i> .	239
<i>I.2.3. Organisation des copolymères PE-b-PEG à l'interface liquide/liquide</i>	241
<b>II. ORGANISATION DES COPOLYMERES EN SOLUTION</b> .....	<b>242</b>
<u>II.1. Liquide polaire</u> .....	242
<i>II.1.1. Détermination de la taille des particules par DLS</i> .....	242
<i>II.1.2. Morphologie des micelles PE-b-PEG observée par AFM</i> .....	245
<u>II.2. Liquide apolaire</u> .....	249
<i>II.2.1. Détermination de la taille des particules par DLS</i> .....	249
<i>II.2.2. Morphologie des micelles PE-b-PEG observée par AFM</i> .....	251
<b>III. PROPRIETES VISCOELASTIQUES</b> .....	<b>253</b>
<u>III.1. Optimisation des conditions expérimentales</u> .....	253

## SOMMAIRE

---

<i>III.1.1. Référence : goutte d'eau</i> .....	253
<i>III.1.2. Choix de la fréquence</i> .....	255
<i>III.1.3. Choix de l'amplitude</i> .....	257
<u>III.2. Comparaison du COP D avec l'homopolymère PEG : influence du bloc PE sur la rhéologie interfaciale</u> .....	258
<u>III.3. Influence de la longueur des blocs sur la rhéologie interfaciale des copolymères PE-b-PEG</u> .....	260
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>265</b>
<b>REFERENCES</b> .....	<b>267</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>269</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>275</b>
<u>ANNEXE I</u> .....	277
<u>ANNEXE II</u> .....	278
<u>ANNEXE III</u> .....	279
<u>ANNEXE IV</u> .....	280
<u>ANNEXE V</u> .....	281

## ***INTRODUCTION GENERALE***





Les copolymères à blocs amphiphiles font partie de la famille des tensioactifs, aussi appelés agents de surface. Ils comportent un bloc hydrophile (polaire) et un bloc hydrophobe (apolaire). Les propriétés les plus originales des solutions de copolymères à blocs amphiphiles sont leurs propriétés interfaciales. Dissouts dans un liquide, ces copolymères peuvent s'adsorber aux interfaces liquides, solides ou gazeuses. Le caractère amphiphile des tensioactifs confère ainsi à ces molécules un certain nombre de propriétés particulières telles que l'adsorption aux interfaces, la formation de micelles en solution ou encore l'abaissement de la tension interfaciale. Utilisés à l'état solide comme compatibilisant entre deux systèmes non miscibles ou en solution comme surfactant afin de stabiliser des émulsions, les copolymères amphiphiles jouent un rôle important dans l'industrie pharmaceutique, cosmétologique, textile, pétrolière ou encore dans les nanotechnologies.

Dans la littérature, de nombreuses études portent sur la mise en évidence des effets de structuration des copolymères à blocs contenant un bloc semi-cristallin lors de leur adsorption. Peu d'études concernent les effets de l'adsorption de copolymères à blocs amphiphiles contenant deux blocs semi-cristallins. L'intérêt de l'étude de l'organisation des copolymères Polyéthylène-b-Polyéthylène glycol (PE-b-PEG) est ainsi de mieux comprendre les phénomènes intervenant dans l'organisation de copolymères à blocs amphiphiles contenant deux blocs semi-cristallins, aux interfaces solides et liquides. En particulier, la présence de 2 blocs semi-cristallins peut être à l'origine de nouvelles propriétés (adsorption, friction) et de nouvelles morphologies (micro-séparation de phase) en raison des possibilités d'interactions entre phases cristallines.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier les propriétés cristallines des copolymères PE-b-PEG à l'état massique et l'organisation des copolymères aux interfaces solides et liquides. Cela permettra de corréler ces propriétés afin de révéler les interactions mises en jeu et leur influence sur l'organisation des copolymères PE-b-PEG aux interfaces liquides et solides. Pour cela, l'influence du ratio des blocs PE/PEG et de la masse molaire sur la cristallinité des diblocs est au préalable étudiée afin de comprendre comment la cristallisation d'un bloc affecte la cristallisation et la morphologie de l'autre bloc. Puis les modifications structurales (orientation moléculaire, conformation des chaînes) et morphologiques (cristallinité, structures cristallines) induites par le passage d'un état massique à un état confiné (couche mince) des copolymères PE-b-PEG seront également

étudiées. Un dernier objectif sera d'étudier les couches adsorbées de copolymères aux interfaces liquides en termes de propriétés rhéologiques.

Différents copolymères à blocs PE-b-PEG contenant deux blocs semi-cristallins de polarités et de propriétés chimiques bien distinctes ont été étudiés. Le bloc polyéthylène présente un caractère hydrophobe tandis que le bloc polyéthylène glycol présente un caractère hydrophile. Quatre diblocs de masses molaires et ratio PE/PEG variables sont choisis afin de mettre en évidence l'influence de la longueur du diblocs et de sa composition sur les propriétés interfaciales. Pour des longueurs croissantes de copolymère PE-b-PEG, la longueur du bloc polyéthylène reste constante, l'effet de la longueur du bloc PEG sur les propriétés du copolymère peut ainsi directement être analysé. Des homopolymères PE et PEG, de masses molaires proches de celles des blocs présents dans les copolymères PE-b-PEG sont également étudiés. Leurs propriétés sont comparées à celles des diblocs afin de mettre en évidence les changements de propriétés dus à la présence d'un bloc non miscible et les changements dus aux phénomènes interfaciaux.

Afin de mieux comprendre les effets interfaciaux mis en jeu lors de l'adsorption aux interfaces solides de copolymères à blocs amphiphiles semi-cristallins, des films minces de PE-b-PEG sont alors adsorbés sur différents substrats modèles non greffés (wafer Si, aluminium, or) et de chimie de surface contrôlée par greffage (substrat polaire hydrophile et substrat apolaire hydrophobe). Grâce à leur qualité de surfactant, les copolymères PE-b-PEG sont capables de s'adsorber aux interfaces liquides et d'abaisser la tension de surface (système liquide/air) ou la tension interfaciale (système liquide/liquide). Deux solvants sont alors utilisés dans cette étude : un solvant polaire (eau) et un solvant apolaire (hexane).

Les copolymères à blocs PE-b-PEG contiennent deux blocs non miscibles, pouvant induire des phénomènes de micro-séparation de phase. La structure de ces copolymères peut ainsi permettre aux chaînes d'un bloc d'interagir entre elles, et de cristalliser. Ceci est mis en évidence par l'étude de copolymères PE-b-PEG à l'état massique de différentes compositions. La cristallinité des diblocs PE-b-PEG à l'état isotrope est caractérisée par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) en réflexion totale atténuée (ATR) et en transmission. La morphologie et la cinétique de cristallisation des structures cristallines sont caractérisées par microscopie optique en lumière polarisée.

Les films de copolymères amphiphiles adsorbés sur un substrat solide peuvent être uniformes et homogènes, ou nano-structurés suivant la longueur et la nature de chaque bloc. La caractérisation de films minces de polymères nécessite le recours à des techniques de caractérisation spécifiques. La Spectroscopie Infrarouge en mode Reflexion-Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) permet la caractérisation de films minces de copolymères PE-b-PEG déposés sur des substrats réfléchissants. Cette spectroscopie originale présente des règles de sélection de surface, permettant la détermination de l'orientation moléculaire et des effets de structuration. Les orientations et conformations préférentielles des blocs PE et PEG des copolymères adsorbés sur un substrat sont déterminées par comparaison des bandes spectrales de l'état isotrope avec celles de l'état anisotrope. Les règles de sélectivité de surface impliquent une relation entre l'orientation du moment dipolaire pour un mode de vibration spécifique d'une liaison et l'intensité de la bande d'absorption observée sur le spectre. Cette particularité est exploitée pour déterminer quantitativement l'orientation moyenne des chaînes macromoléculaires du copolymère par rapport au substrat. A l'aide de la microscopie à force atomique (AFM), l'organisation structurale des films minces PE-b-PEG adsorbés sur différents substrats est caractérisée, mettant ainsi en évidence les différentes morphologies possibles. Les relations entre structuration et morphologie sont étudiées sur les films minces en fonction de la composition des copolymères à blocs.

Lorsqu'un composé tensioactif est dissout dans l'eau, il se distribue entre l'interface liquide/air ou liquide/liquide et le volume de la solution. Lorsque la surface est saturée en molécules tensioactives, les molécules forment des structures organisées: les micelles. La concentration particulière au-delà de laquelle se forment ces structures organisées est appelée concentration micellaire critique (CMC). L'adsorption des tensioactifs aux interfaces et la micellisation sont la conséquence d'un même phénomène : la tendance des tensioactifs à minimiser la surface apolaire qu'ils offrent à l'eau. Les micelles sont des structures dont la surface (en solution dans un liquide polaire comme l'eau), est constituée des parties hydrophiles des surfactants, alors que les parties hydrophobes de ces derniers sont regroupées à l'intérieur. Plusieurs interactions vont entrer en jeu comme les interactions copolymère/eau (via le bloc hydrophile du copolymère), copolymère/liquide plus ou moins apolaire (via le bloc hydrophobe du copolymère), mais également des interactions chaînes/chaînes du copolymère. Ces interactions chaînes/chaînes peuvent conduire notamment à la formation d'agrégats. Les compétitions multiples entre les différentes interactions mises en jeu vont ainsi définir l'organisation des copolymères à blocs amphiphiles en solution et sont étudiées

par la méthode de la goutte pendante aux interfaces eau/air et eau/hexane. La CMC peut être caractérisée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en étudiant la variation de taille des unimères PE-b-PEG en fonction de la concentration en solution. L'influence de la nature du solvant (polaire ou apolaire) sur la formation et la morphologie des micelles est également appuyée par des images AFM de solutions micellaires évaporées sur un substrat. L'organisation des copolymères PE-b-PEG en solution va dépendre de la quantité et de la longueur des séquences hydrophiles et hydrophobes du copolymère, de la polarité du ou des liquides.

Les couches adsorbées de copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG confèrent aux interfaces liquide/air et liquide/liquide des propriétés viscoélastiques. L'étude de la rhéologie interfaciale par la méthode de la goutte oscillante à l'interface eau/hexane représente des conditions dynamiques de sollicitation des systèmes de surfactant en solution, rencontrées dans des applications industrielles comme la stabilisation d'émulsions. Les propriétés viscoélastiques de copolymères PE-b-PEG à l'interface eau/hexane permettront de proposer différents mécanismes d'adsorption des copolymères à l'interface.

Le manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre définit le contexte de l'étude et donne un état de l'art non exhaustif du sujet de thèse. Le second chapitre présente les différents polymères utilisés, ainsi que les systèmes solides et liquides constituant les différentes interfaces. Enfin, les techniques de caractérisation y sont également présentées. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la cristallinité des copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG à l'état massique. Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'organisation des copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG aux interfaces solides. Enfin, le cinquième chapitre est dédié à l'étude de l'organisation des couches adsorbées de copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG aux interfaces liquides. Une conclusion générale synthétisera les résultats obtenus au cours de cette thèse et discutera de l'organisation des copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG aux interfaces solides et liquides.

***CHAPITRE I***  
***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***



<b>I.</b>	<b>COPOLYMERES A BLOCS AMPHIPHILES COMME TENSIOACTIFS.</b>	<b>11</b>
I.1.	<u>Molécule amphiphile</u>	11
I.2.	<u>Copolymère à blocs</u>	13
I.3.	<u>Copolymères à blocs amphiphiles</u>	17
<b>II.</b>	<b>COPOLYMERES A BLOCS PE-b-PEG</b>	<b>18</b>
II.1.	<u>Polyéthylène</u>	18
II.1.1.	<i>Structure chimique</i>	18
II.1.2.	<i>Cristallinité</i>	19
II.1.3.	<i>Structure cristalline</i>	20
II.1.4.	<i>Applications</i>	23
II.2.	<u>Polyéthylène glycol</u>	23
II.2.1.	<i>Structure chimique</i>	23
II.2.2.	<i>Solubilité</i>	24
II.2.3.	<i>Cristallinité</i>	24
II.2.4.	<i>Structure cristalline</i>	25
II.2.5.	<i>Mélange de polymères à base de PEG</i>	27
II.2.6.	<i>Applications</i>	29
II.3.	<u>Copolymères à blocs PE-b-PEG</u>	30
II.3.1.	<i>Synthèse</i>	30
II.3.2.	<i>Masse molaire</i>	30
II.3.3.	<i>Longueur des blocs</i>	31
II.3.4.	<i>Applications</i>	31
<b>III.</b>	<b>PROPRIETES DES COPOLYMERES À BLOCS CRISTALLISABLES ....</b>	<b>32</b>
III.1.	<u>Etat massique</u>	32
III.2.	<u>Adsorption aux interfaces solides</u>	35
III.2.1.	<i>Films minces structurés</i>	35
III.2.2.	<i>Morphologie</i>	36
III.2.3.	<i>Préparation de films de copolymères à blocs</i>	36
III.2.4.	<i>Confinement et effet de l'épaisseur</i>	37
III.2.5.	<i>Effet de la concentration</i>	39
III.2.6.	<i>Modification de la chimie de surface du substrat</i>	40
<b>IV.</b>	<b>PROPRIETES DES COPOLYMERES EN SOLUTION</b>	<b>42</b>
IV.1.	<u>Solutions de molécules amphiphiles</u>	42
IV.2.	<u>Diffusion aux interfaces</u>	45
IV.2.1.	<i>Tension de surface et tension interfaciale</i>	45
IV.2.2.	<i>Interface eau/air</i>	46
IV.2.3.	<i>Interface liquide/liquide</i>	47



## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

IV.2.4. Surfactants à base de PEG .....	47
<b>IV.3. Micellisation</b> .....	50
IV.3.1. Système micellaire .....	50
IV.3.2. Préparation de systèmes micellaires .....	52
IV.3.3. Techniques de caractérisation .....	53
IV.3.4. Morphologie des micelles .....	54
IV.3.5. Adsorption de systèmes micellaires .....	56
<b>IV.4. Viscoélasticité interfaciale</b> .....	57
IV.4.1. Techniques de caractérisation .....	58
IV.4.2. Couches adsorbées de surfactant.....	59
IV.4.3. Interface eau/air.....	59
IV.4.4. Interface eau/liquide .....	61
IV.4.5. Surfactants à base de PEG .....	61
<b>CONCLUSION</b> .....	64
<b>REFERENCES</b> .....	66

### I. COPOLYMERES A BLOCS AMPHIPHILES COMME TENSIOACTIFS

#### I.1. Molécule amphiphile

Le mot amphiphile est utilisé pour désigner une molécule qui possède des affinités pour deux milieux incompatibles. Les molécules amphiphiles sont généralement constituées d'une tête polaire (ou hydrophile), et d'une queue apolaire (ou hydrophobe) de solubilité beaucoup plus faible dans l'eau. Grâce à cette double affinité, les molécules amphiphiles tendent à se localiser aux interfaces et sont appelées tensioactifs ou surfactants, de l'anglais « surface active agent ». Cette dénomination fait référence à leur adsorption à des interfaces de polarité différente comme schématisée sur la Figure 1.

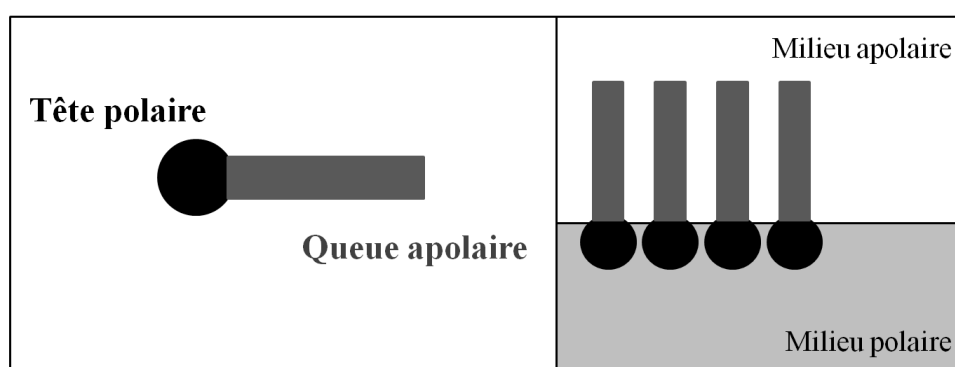


Fig.1 Schéma simplifié d'une molécule amphiphile et de son organisation à une interface.

Selon la nature de la tête polaire de la molécule amphiphile, quatre types de tensioactifs sont distingués <sup>[1]</sup>:

- *Tensioactif anionique*: la tête est chargée négativement.
- *Tensioactif cationique*: la tête est chargée positivement.
- *Tensioactif zwitterionique (ou amphotère)*: la tête comporte à la fois une charge positive et négative. Il se comporte comme un tensioactif cationique ou anionique selon le pH de la solution.
- *Tensioactif non-ionique*: la tête hydrophile n'est pas chargée.

Les propriétés les plus originales des solutions de molécules amphiphiles sont leurs propriétés interfaciales. En effet, les molécules amphiphiles dissoutes dans un liquide peuvent s'adsorber aux interfaces liquides, solides ou gazeuses. Les effets possibles de cette adsorption sont l'abaissement de l'énergie interfaciale, une modification de la courbure des interfaces ou un changement d'interactions entre deux interfaces. Ces propriétés sont à l'origine de très nombreuses applications domestiques et industrielles des tensioactifs <sup>[2-3]</sup> et sont décrites ci-dessous.

### *Pouvoir détergent*

Ce pouvoir permet aux tensioactifs de détacher d'un support les salissures et de les maintenir en suspension. Dissout dans l'eau, les tensioactifs s'adsorbent aux interfaces entre la fibre et l'eau et aux interfaces entre la graisse et l'eau. Cette adsorption abaisse les énergies aux interfaces, et modifie ainsi l'équilibre des forces entre solide, graisse et eau.

### *Pouvoir mouillant*

Les tensioactifs sont utilisés pour les traitements de surface afin de diminuer la tension superficielle solide-liquide lors du mouillage sur une surface solide. Dans le cas de surfaces poreuses le pouvoir mouillant fait intervenir d'autres phénomènes comme la vitesse d'adsorption des molécules aux interfaces.

### *Pouvoir dispersant*

Lorsque des particules solides sont en suspension en solution on dit qu'elles sont dispersées. Ces particules tendent à s'agglomérer ensemble selon un phénomène dit de floculation. Cette tendance à flocculer dépend fortement du caractère hydrophile ou hydrophobe des particules en suspension. Les tensioactifs permettent de disperser les particules d'une certaine polarité dans un milieu de polarité différente tout en évitant leur agglomération et leur sédimentation.

### *Pouvoir moussant*

La mousse est une dispersion de gaz dans un liquide. Le pouvoir moussant est directement lié à l'interface solution-air car les parois des bulles sont constituées par des films d'absorption superficiels. Le pouvoir moussant des tensioactifs est une propriété qui peut être recherchée ou évitée selon le type d'application. Les agents moussants sont des tensioactifs capables de favoriser les propriétés mécaniques des films superficiels. Les agents anti-mousses migrent aux interfaces et désorganisent les films superficiels constituant les parois des bulles. Lors de la formation d'une mousse, les agents moussants recouvrent les bulles naissantes avant qu'elles ne se rencontrent et fusionnent.

### *Pouvoir émulsionnant*

Le pouvoir émulsionnant est lié aux propriétés interfaciales entre 2 liquides non miscibles. Un agent émulsifiant disperse et maintient en suspension un liquide dans un autre

liquide non miscible. Il favorise la stabilité des émulsions en diminuant la tension de surface entre les deux phases liquides.

### *Pouvoir solubilisant*

Les tensioactifs en solution sont capables de former, au-delà d'une certaine concentration des agrégats organisés appelés micelles. Grâce à leur double polarité, ces micelles sont utilisées pour faire passer en solution des espèces normalement insolubles dans le solvant sélectionné.

### *Pouvoir compatibilisant*

La compatibilité d'un système comportant deux phases non miscibles peut être améliorée par l'ajout d'un agent compatibilisant qui est généralement un tensioactif non-ionique dont la tête est miscible avec une phase et la queue est miscible avec l'autre. Le tensioactif se place à l'interface entre les deux phases initialement non miscibles de sorte à s'enchevêtrer avec les constituants de chaque phase et assurer une bonne adhésion.

### I.2. Copolymère à blocs

Les copolymères sont une classe de polymères dans lesquels des monomères différents sont liés chimiquement par polymérisation. Le copolymère formé peut comporter deux ou trois types de monomères différents. Selon la façon dont les monomères sont assemblés dans la macromolécule, on distingue plusieurs catégories de polymères:

- *Copolymères statistiques* : les monomères s'enchaînent au hasard, sans ordre ni organisation.
- *Copolymères alternés* : les monomères s'alternent sur la chaîne.
- *Copolymères à blocs* : les monomères de la même population sont groupés par séquences. On a ainsi des blocs d'une population reliés à des blocs d'une autre population.

Selon le type d'enchaînement des blocs, on distingue plusieurs catégories de copolymères à blocs. Les blocs peuvent être enchaînés de manière linéaire à la suite les uns des autres ou radialement, on parle alors de copolymères à blocs en étoile dans ce dernier cas. Les blocs peuvent également être accrochés sur la chaîne principale, ils sont dits en peigne <sup>[4]</sup>. Ces différents arrangements des copolymères à blocs avec deux monomères différents sont schématisés en Figure 3. Les copolymères à blocs contenant deux et trois blocs chimiquement

différents sont couramment appelés diblocs et triblocs respectivement. La synthèse des copolymères à blocs a été étudiée par de nombreux auteurs et un aperçu global des travaux sur ce sujet peut être trouvé dans la littérature <sup>[3,5]</sup>.

L'intérêt grandissant des copolymères à blocs provient de leurs propriétés variées et synergiques issues de chaque bloc <sup>[6]</sup>. Il est possible d'améliorer les propriétés d'un homopolymère par celles d'un autre homopolymère par association covalente. Les diverses voies de synthèse offrent la possibilité de pouvoir modifier la longueur et le ratio de chaque bloc, donnant des propriétés bien spécifiques au copolymère.

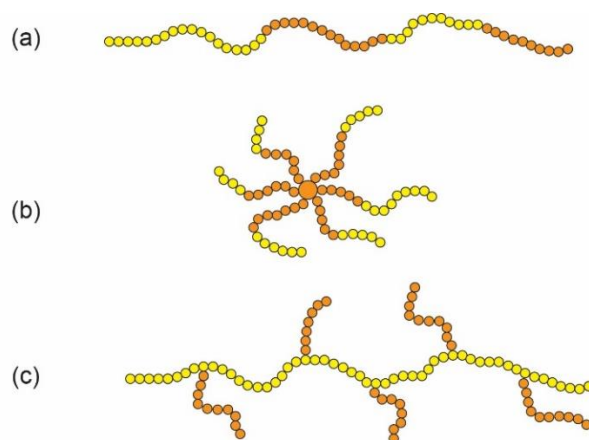


Fig.2 Schéma de copolymères à blocs issus de deux monomères différents distingués en jaune et orange: a) copolymère à blocs linéaires, b) copolymère à blocs en étoile, c) copolymère à blocs en peigne ou greffé.

Les domaines d'applications des copolymères à blocs sont de plus en plus variés du fait de leurs nombreuses propriétés physico-chimiques, allant de la chimie, la physique, la science des matériaux à la biologie ou encore la médecine. Plusieurs types de copolymères à blocs sont étudiés dans la littérature en fonction des propriétés physico-chimiques de chaque bloc.

Quelques exemples non exhaustifs sont donnés ci-dessous:

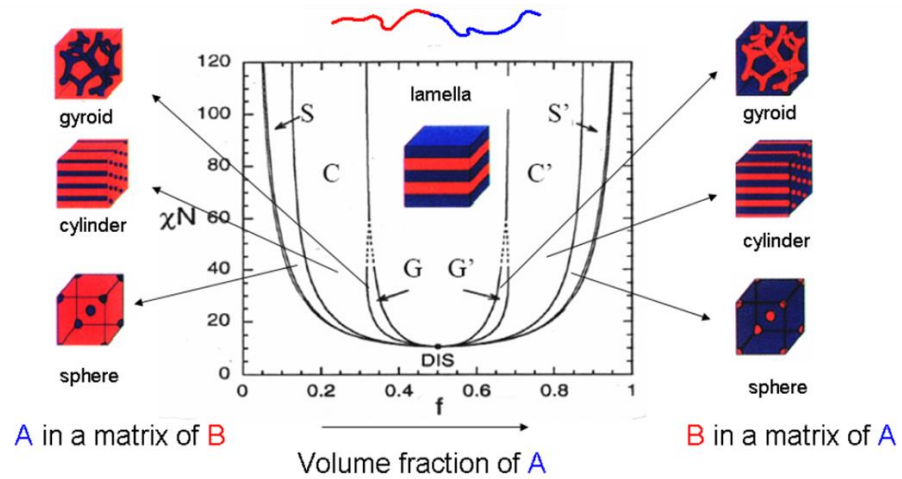
- L'utilisation de triblocs Polystyrène-b-Polybutadiène-b-Polystyrène dans le développement d'élastomères thermoplastiques. Dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique les triblocs Poly(éthylène oxide)-b-Poly (propylène oxide)-Poly(éthylène oxide) ont montré un grand intérêt pour leurs propriétés amphiphiles <sup>[7]</sup>.
- Les diblocs contenant un bloc semi-cristallin et un bloc amorphe comme le Poly(éthylène oxide)-b-Polystyrène utilisé pour contrôler la dispersion de nanoparticules dans les semi-conducteurs <sup>[8]</sup>, le Polystyrène-b-Poly(diméthoxy silane)

dont l'association des deux blocs permet de modifier les propriétés de surface du Polystyrène pour des utilisations dans la fabrication de composants microélectroniques <sup>[9]</sup>. Des systèmes tels que le Poly(tétrahydrofurane)-b-Polystyrène <sup>[10]</sup>, le Poly(caprolactone)-b-Polystyrène <sup>[11]</sup> ou encore le Poly(tétrahydrofurane)-b-Poly(méthacrylate de méthyle) <sup>[12]</sup> représentent des systèmes adaptés à l'étude de la séparation de phase, de la morphologie et de la cristallisation de copolymères.

- Les diblocs contenant deux blocs semi-cristallins comme le Poly(éthylène oxide)-b-Polybutadiène utilisé dans la fabrication de nanoparticules métalliques au sein de micelles en solutions <sup>[13]</sup>, le Poly (caprolactone-co-lactide)-b-Polyéthylène glycol totalement biocompatible dont les propriétés de dégradation dans le corps sont limitées par l'association des deux blocs <sup>[14]</sup>, le Poly (caprolactone)-b-Poly éthylène oxide utilisé dans l'encapsulation de médicaments <sup>[15]</sup>.

Les copolymères à blocs du type AB constituent un système de copolymères à blocs idéal pour l'étude de la micro-séparation de phase à l'état fondu. Deux entités caractérisent les diblocs AB : le nombre total de segment  $N$  et la fraction  $f$  qui correspond aux segments du bloc A. Le produit  $\chi N$  représente le pouvoir de ségrégation des blocs A et B. Le diagramme de phase d'un copolymère de type AB est présenté sur la Figure 3.a.

a)



b)

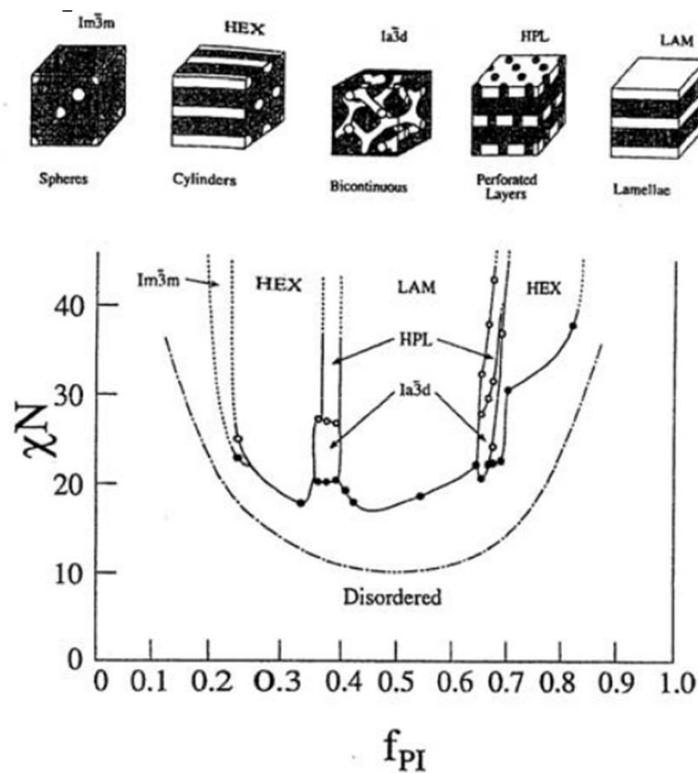


Fig.3 Diagramme de phase a) symétrique <sup>[16]</sup> et b) asymétrique <sup>[17]</sup> pour des copolymères à blocs à l'état fondu. Les phases ordonnées sont notées L pour lamellaire, C pour cylindrique, S pour sphérique et G pour gyroïde.

Lorsque  $\chi N \leq 10$ , les énergies d'interaction associatives sont moins importantes et l'entropie du mélange des segments A et B domine le système, apportant alors une phase désordonnée. Lorsque  $\chi N$  augmente, les blocs se séparent induisant une transition ordre-désordre. Les blocs étant liés de façon covalente, les domaines des blocs A et B restent microscopiques et s'ordonnent sous forme de structures ordonnées et régulières.

Plusieurs géométries sont alors présentées sur la Figure 3.a et le diagramme de phase est parfaitement symétrique. Les microstructures classiques sont lamellaires, cylindriques, sphériques ou gyroïdales. Cependant, plusieurs structures beaucoup plus complexes sont observées, comme indiqué sur le diagramme de phase asymétrique présenté sur la Figure 3.b (la fraction volumique du Polyisoprène est noté  $f_{PI}$ ). La phase ordonnée est décalée vers les valeurs plus élevées de  $\chi N$ , la phase désordonnée étant beaucoup plus étendue. Des structures complexes telles que les structures lamellaires perforées sont alors observées sur le diagramme asymétrique.

### I.3. Copolymères à blocs amphiphiles

Les cas les plus simples de copolymères à blocs amphiphiles sont les copolymères linéaires à deux blocs. Deux monomères, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe, s'enchaînent par séquence, ou blocs. Le bloc hydrophobe est le plus souvent une chaîne alkyle carbonée de longueur variable et le bloc hydrophile est généralement une chaîne oxyéthylénée soluble dans l'eau en raison de l'existence de moments dipolaires permanents résultant de la présence d'atomes d'oxygène fortement électronégatifs.

Une des propriétés principales des copolymères à blocs amphiphiles est leur adsorption préférentielle aux interfaces qui tend à abaisser les énergies interfaciales. Pour de faibles concentrations en solution, ils s'adsorbent aux interfaces entre deux milieux de polarité différente en adoptant des conformations et des orientations qui minimisent les interactions énergétiquement défavorables. Cette adsorption a été étudiée aux interfaces solides <sup>[18]</sup> et liquides <sup>[19]</sup> pour de nombreux copolymères amphiphiles et est directement liée à la double affinité du copolymère amphiphile. L'intérêt pour la compréhension des mécanismes à l'origine de la migration des copolymères et leurs interactions aux interfaces ne cesse de croître <sup>[1-2]</sup>.

Une autre propriété des copolymères amphiphiles qui permet leur usage dans le domaine de la détergence, la stabilisation d'émulsion, la fabrication de nanoparticules et le transport de médicaments dans le corps est leur auto-association en solution. Au-delà d'une certaine concentration, les copolymères à blocs amphiphiles s'auto-associent en structures organisées, de morphologie bien définie, appelées micelles <sup>[7],[20]</sup>. Ces structures nanométriques sont capables d'adsorber, de disperser, de solubiliser ou d'encapsuler des molécules <sup>[3]</sup> et d'être biocompatibles grâce aux têtes hydrophiles. C'est le cas des



copolymères Poly (éthylène glycol)-b-Poly (lactide) <sup>[21]</sup> ou Poly (acrylic acid)-b-Polystyrène <sup>[22]</sup> dont les blocs PEG et PAA sont biodégradables. L'étude de copolymères biodégradables contenant un bloc de Polyéthylène oxide et un bloc acide Polyaspartique a montré que le bloc PEO contribue à empêcher l'adsorption de protéines et les interactions avec d'autres cellules <sup>[23]</sup>. L'intérêt est alors de comprendre si les micelles formées à partir du bloc PEO vont interagir ou se désorganiser dans l'environnement biologique, afin d'optimiser le transport de médicaments jusqu'à la cible thérapeutique. Le comportement ainsi que les structures issues des copolymères à blocs amphiphiles en solution ont été étudiés depuis les vingt dernières années en mettant en avant les paramètres qui ont une influence sur l'organisation des copolymères amphiphiles comme la nature et la longueur des blocs, la concentration en solution ou le type d'interface. Ces sujets d'étude actuels et de grande importance nécessitent la compréhension des phénomènes et mécanismes d'adsorption des blocs des copolymères.

Ainsi, le peu de description dans la littérature sur les copolymères à deux blocs cristallisables et amphiphiles révèle l'intérêt de cette étude sur les propriétés des copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG.

## II. COPOLYMERES A BLOCS PE-b-PEG

### II.1. Polyéthylène

#### II.1.1. Structure chimique

Le polyéthylène fait partie de la famille des polymères thermoplastiques semi-cristallins à caractère hydrophobe. Sa molécule, constituée par l'enchaînement de l'unité de répétition (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) (voir Figure 4), possède l'une des structures les plus simples de tous les polymères. Selon le procédé de polymérisation il est possible d'obtenir : un Polyéthylène haute densité (PEHD) aux macromolécules linéaires par polymérisation Ziegler-Natta ou un Polyéthylène basse densité ( low density) ramifié par polymérisation radicalaire.

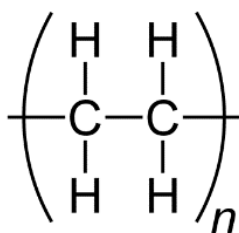


Fig.4 Formule chimique du polyéthylène.

Les polyéthylènes commerciaux possèdent des masses molaires  $M_w$  variant, en général, de  $10^3$  à  $10^6$  g.mol<sup>-1</sup> [24]. Les polyéthylènes de faibles masses molaires sont en général de basse densité (PE-LD) et présentent des ramifications. Les polyéthylènes de masses molaires élevées sont souvent de haute densité (PE-HD) et sont linéaires. Les polyéthylènes de masses molaires très élevées sont dits ultra haute densité (ultra high molecular weight) et sont également linéaires. Des polyéthylènes linéaires de masses moins importantes que celles de PE-HD sont nommés PE-LLD (linear low density).

### *II.1.2. Cristallinité*

Etant un polymère semi-cristallin, le polyéthylène peut être simultanément dans un état ordonné, dit cristallin et/ou dans un état désordonné dit amorphe. L'état amorphe est caractérisé par l'absence d'ordre et de régularité dans l'arrangement et l'orientation des macromolécules. L'état cristallin est caractérisé par l'arrangement régulier et compact des chaînes au sein d'un cristal. Les interactions de Van der Waals inter-chaînes favorisent l'organisation parallèle des chaînes entre elles, selon une conformation trans-trans. Le tableau I présente l'influence du type de polyéthylène sur le taux de cristallinité et les températures de fusion et de cristallisation. Les polyéthylènes de basse densité sont caractérisés par des températures de fusion et de cristallisation plus basses que pour des polyéthylènes de masses plus élevées. La cristallinité et l'organisation du PE-LD sont généralement inférieures à celle du PE-HD, dues aux ramifications plus importantes gênant la mobilité des chaînes et par conséquent la cristallisation du polymère. Le taux de cristallinité  $X_c$  d'un polyéthylène dépend de l'enthalpie de fusion du polyéthylène étudié et de l'enthalpie de fusion du polyéthylène totalement cristallin égale à 286 J/g [25], 285 J/g [26], 288 J/g [27] dans la littérature.




PE	Structure moléculaire	Taux de ramification pour 1000 atomes de C	Xc <sup>[28]</sup>	Xc <sup>[29]</sup>	Tf <sup>[28]</sup>	Tc <sup>[28]</sup>	Tg <sup>[29]</sup>
			[%]	[%]	[°C]	[°C]	[°C]
PE-LD		20-40	40-55	30-54	100-110	80-95	(-114) – (-120)
PE-LLD		15-30	55-65	22-55	120-130	105-115	(-110) – (-124)
PE-HD		1-10	70-75	55-77	125-135	115-120	(-115) – (-121)

Tableau I. Structure et propriétés de différents types de PE (*Xc :taux de cristallinité, Tf : température de fusion, Tc température de cristallisation et Tg température de transition vitreuse*).

## II.1.3. Structure cristalline

La formation de nœuds d'enchevêtrements est inévitable à partir d'une certaine longueur de chaînes moléculaires, proche de 270 motifs de répétition pour le PE <sup>[24]</sup>. Dans le cas d'un PE-HD, la proportion d'enchevêtrements entre les chaînes s'élève lorsque la masse molaire augmente. L'augmentation de la longueur des chaînes et du nombre d'enchevêtrements est à l'origine d'une diminution de la mobilité moléculaire, la formation de cristallites est ainsi gênée. Pour des valeurs croissantes de masses molaires, la proportion des zones cristallines décroît en faveur des zones amorphes.

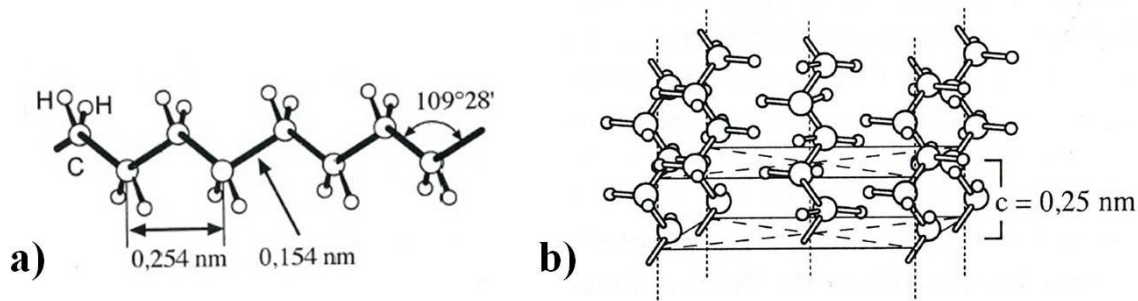


Fig.5 Structure moléculaire d'une a) chaîne et b) maille cristalline de polyéthylène <sup>[24]</sup>.

A l'état cristallin le polyéthylène possède l'une des structures les plus simples de tous les polymères, c'est-à-dire une structure moléculaire en zigzag planeaire. Les chaînes en zigzag

s'arrangent dans des plans selon un système cristallin orthorhombique, tel que toute chaîne est entourée par quatre chaînes équidistantes. La distance entre les atomes de carbone d'une chaîne est égale à 0,154 nm pour un angle de valence de  $109^\circ$  et la distance entre atomes de carbone et atome d'hydrogène vaut 0,11 nm (voir Figure 5). Un arrangement moléculaire tel que les chaînes soient totalement étendues est impossible d'un point de vue thermodynamique et cinétique afin de minimiser l'énergie entre les macromolécules en interaction. L'arrangement préférentiel des chaînes de polyéthylène à l'état cristallin se fait sous forme de lamelles, de sorte à ce que les chaînes s'organisent parallèlement, en respectant entre elles une distance constante. Les paramètres de maille sont en général compris entre 0,1 et 1 à 2 nm et varient selon le type de maille. Trois types de maille sont principalement observés pour le PE: orthorhombique et monoclinique (la maille hexagonale n'est pas détaillée ici) :

- La maille orthorhombique est cuboïde (voir Figure 5.b), chacun des axes ayant une longueur différente tandis que les angles sont tous égaux à  $90^\circ$ . Cette maille contient deux unités de répétition éthylène. Les paramètres de maille sont  $a=7,42 \text{ \AA}$ ,  $b=4,95 \text{ \AA}$  et  $c=2,55 \text{ \AA}$ .
- La maille monoclinique correspond à une forme métastable formée sous contraintes ou lors de longs recuits. Les paramètres de maille diffèrent légèrement :  $a=8,09 \text{ \AA}$ ,  $b=4,79 \text{ \AA}$  et  $c=2,55 \text{ \AA}$ .

Le nombre d'unités répétitives correspondant à une épaisseur des lamelles de 15 nm, s'élève à environ 60 pour le polyéthylène <sup>[24]</sup>. La longueur des chaînes de PE étant bien supérieure à l'épaisseur des lamelles, les chaînes se replient soit au sein d'une même lamelle soit d'une lamelle à l'autre en formant des boucles à travers les zones amorphes. Pour le polyéthylène, six unités structurales au minimum sont nécessaires pour que la chaîne se replie dans le cristal, pouvant former des rentrées adjacentes ou non au sein des lamelles. Les zones superficielles des lamelles, appelées surfaces de repliement sont considérées comme des zones amorphes. Elles constituent la zone amorphe interlamellaire.

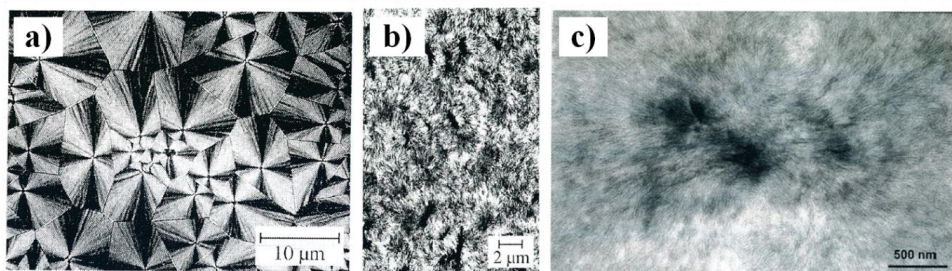


Fig.6 Sphérolites observées par microscopie optique de polyéthylène a) linéaire en film mince b) ramifié en film mince et c) linéaire massique <sup>[24]</sup>.

Cet arrangement préférentiel des chaînes en empilement parallèle et en respectant une distance constante entre elles a été décrit par Hoffmann et Lauritzen <sup>[30]</sup>. L'étape initiale d'une cristallisation consiste en la formation de germes cristallins. Les germes sont dits homogènes si ils sont formés dans une phase continue, sans hétérogénéité, ni impuretés ou interfaces. Les germes sont dits hétérogènes si le milieu contient des bulles, poussières ou cristaux pré-existants servant de support à la formation des germes. Les germes homogènes ou hétérogènes sont formés à partir de la cristallisation des segments de chaîne qui apparaît entre la température de fusion et la température de transition vitreuse. La taille de ces germes varie entre 2 et 10 nm <sup>[4]</sup>. La croissance des lamelles est en général limitée et les nombreux cristaux qui se forment par germination, appelés cristaux primaires, peuvent conduire par agrégation à des superstructures de symétrie radiale de diamètre de l'ordre du micron appelées sphérolites. La densité en germes se situe autour de  $10^{12}$  germes par  $\text{cm}^3$  pour le polyéthylène <sup>[24]</sup>. La comparaison entre un polyéthylène ramifié et un polyéthylène linéaire illustre le fait que de nombreuses ramifications perturbent la régularité de la structure des sphérolites en film mince (voir Figure 6a et 6b).

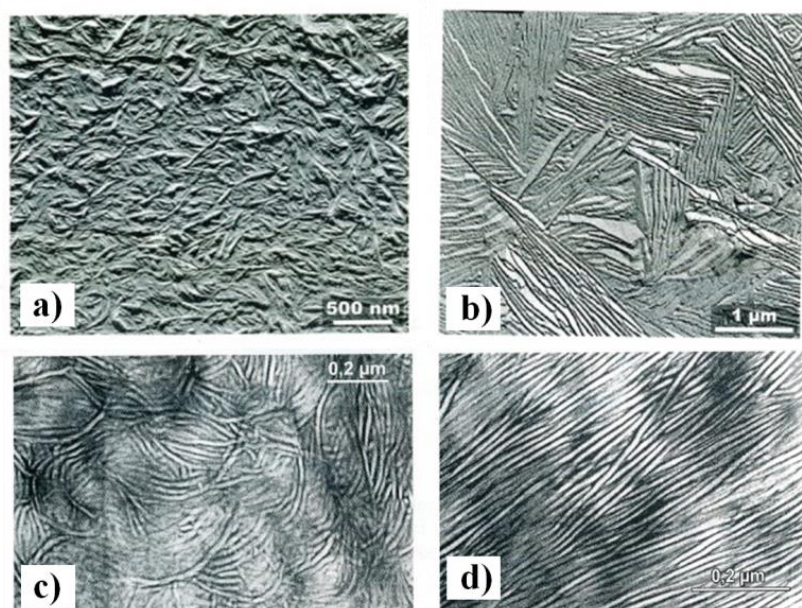


Fig.7 Morphologie du polyéthylène observée par microscopie électronique en transmission  
a) cristallisé pendant 3 jours b) cristallisé pendant 27 jours, c) de masse molaire  $46000 \text{ g.mol}^{-1}$   
et d)  $11\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  <sup>[6]</sup>.

Deux échantillons de polyéthylène linéaire de masses molaires différentes, cristallisés dans les mêmes conditions sont comparés sur la Figure 7c et 7d. Pour le PE-HD de masse égale à  $46000 \text{ g.mol}^{-1}$ , les lamelles cristallines claires, courbées et enchevêtrées sont clairement distinguables. L'effet de la masse molaire est mis en évidence pour une masse



moléculaire moins élevée, de  $11000 \text{ g.mol}^{-1}$ , où les lamelles sont alors beaucoup plus ordonnées et parallèles les unes aux autres. L'influence des conditions de cristallisation est illustrée sur les clichés de microscopie électronique d'un polyéthylène cristallisé à  $115^\circ\text{C}$  pendant 3 jours (Figure 7a) et à  $130^\circ\text{C}$  pendant 27 jours. Pour un refroidissement court et à basse température, les lamelles cristallines de PE sont nombreuses, courbées et désordonnées. Pour une cristallisation à une température plus proche de la température de fusion, les chaînes adoptent des configurations favorables à la formation de lamelles cristallines bien ordonnées.

### II.1.4. Applications

La première polymérisation d'un polyéthylène à basse densité par Perrin au sein de la compagnie Imperial Chemical Industries (ICI) a été brevetée en 1936 <sup>[31]</sup>. Ses propriétés d'isolant électrique en ont fait un matériau de choix dans la fabrication de câbles pour la communication sous-marine. Ses propriétés ont permis d'élargir ses applications d'abord sous forme de films dans l'emballage, puis dans les bouteilles et tuyauteries pour transporter l'eau. Cependant, le champ d'application du PE a été limité par sa résistance mécanique et thermique faible, ainsi que par sa faible rigidité. Le développement de copolymères à base de PE et de PE de différents grades permettent d'élargir ce champ d'applications vers des utilisations plus techniques.

## II.2. Polyéthylène glycol

### II.2.1. Structure chimique

Le polyéthylène glycol fait partie de la famille des polyéthers dont la formule chimique est donnée en Figure 8. Il est généralement admis que les dénominations polyéthylène glycol (PEG), polyethylene oxide (PEO) et polyoxyde d'éthylène (POE) font référence à la même molécule, bien que Lee <sup>[32]</sup> fasse une distinction d'un point de vue chimique (le PEG se terminerait par des groupements hydroxyles, tandis que le PEO se terminerait par des groupements méthyles). La dénomination PEG est communément utilisée pour des masses molaires inférieures à  $20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ , et POE pour des masses plus élevées <sup>[32]</sup>. POE et PEO étant les équivalents français et anglais respectivement.

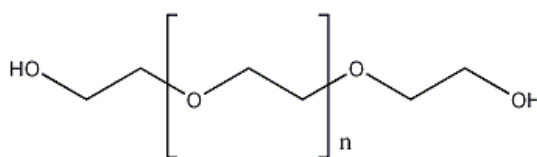


Fig.8 Formule chimique du polyéthylène glycol.

Le polyéthylène glycol est un polymère semi-cristallin biocompatible à caractère hydrophile qui peut être synthétisé par polymérisation anionique, cationique ou par ouverture de cycle d'un monomère d'éthylène glycol. La polymérisation anionique est souvent préférée car c'est un procédé avec peu de transfert de chaînes et d'étapes de terminaison, ce qui permet d'obtenir une distribution en masse étroite. Les poids moléculaires obtenus varient généralement entre 200 g.mol<sup>-1</sup> et 2 000 000 g.mol<sup>-1</sup>. Le PEG se présente sous forme d'un liquide visqueux et incolore lorsque sa masse est inférieure à 600 g.mol<sup>-1</sup> et d'un solide cireux et blanc lorsque sa masse est supérieure à 800 g.mol<sup>-1</sup>.

### *II.2.2. Solubilité*

Le PEG est totalement soluble dans l'eau, le toluène, le dichlorométhane, l'alcool, le tétrahydrofurane et l'acétone <sup>[32]</sup>. Il n'est pas soluble dans les hydrocarbures tels que l'hexane ou le cyclohexane par exemple. Sa solubilité dépend de la température de la solution : le PEG est totalement soluble à température ambiante dans l'eau et insoluble dans l'eau chaude <sup>[32]</sup>. La concentration et la masse molaire du PEG en solution sont également des facteurs défavorisant la solubilité du PEG. Une concentration élevée favorise les interactions entre chaînes et une masse molaire élevée diminue le nombre de groupements hydroxyles favorables à la solubilité <sup>[33]</sup>. Cette solubilité peut être modifiée en liant chimiquement une queue hydrophobe au PEG. C'est le cas par exemple d'un copolymère PEO-PPO contenant plus de 50% en masse de PPO où le PEG est alors rendu insoluble dans l'eau à température ambiante <sup>[33]</sup>.

### *II.2.3. Cristallinité*

Le polyéthylène glycol est un polymère semi-cristallin dont les températures caractéristiques et le taux de cristallinité pour des masses molaires comprises entre 1000 g.mol<sup>-1</sup> et 35 000 g.mol<sup>-1</sup>, sont présentés dans le Tableau II. Les températures caractéristiques dépendent directement de la masse molaire du polymère. En effet, les températures de fusion et de cristallisation augmentent avec la masse molaire croissante. Les températures de transition vitreuse des PEG sont très peu étudiées dans la littérature, du fait de la cristallinité de ces polymères très importante. On passe d'un taux de cristallinité de 87,2% pour un PEG de masse 3400 g.mol<sup>-1</sup> à une cristallinité de 99,2% pour un PEG de masse 20 000 g.mol<sup>-1</sup>. Une augmentation du taux de cristallinité avec la masse molaire est ainsi observée.

Mn PEG	Tf		Tg	Tc	Xc	
[g.mol <sup>-1</sup> ]	[°C]		[°C]	[°C]	[%]	
1000	40,7 <sup>[34]</sup>				92,7 <sup>[34]</sup>	
2000	56,8 <sup>[34]</sup>	68,5 <sup>[34]</sup>			94 <sup>[34]</sup>	
3400	56,4 <sup>[36]</sup>			38,3 <sup>[35]</sup>	87,2 <sup>[35]</sup>	
4000	51,6 <sup>[36]</sup>	62,9 <sup>[34]</sup>	-22,4 <sup>[36]</sup>		96,5 <sup>[34]</sup>	
6000	58,7 <sup>[36]</sup>	64,8 <sup>[34]</sup>	-22,7 <sup>[36]</sup>		97,8 <sup>[34]</sup>	
8000	63 <sup>[37]</sup>			48 <sup>[37]</sup>	97 <sup>[37]</sup>	
10000	66,8 <sup>[34]</sup>	64 <sup>[38]</sup>	-61 <sup>[41]</sup>	45 <sup>[38]</sup>	98,4 <sup>[34]</sup>	72 <sup>[38]</sup>
20000	67,7 <sup>[36]</sup>		-34 <sup>[36]</sup>		99,2 <sup>[34]</sup>	
35000	68,3 <sup>[35]</sup>	65 <sup>[39]</sup>	-65 <sup>[25]</sup>	44,7 <sup>[35]</sup>	96,4 <sup>[35]</sup>	

Tableau II. Propriétés thermiques (*Tf* : température de fusion, *Tg* : température de transition vitreuse, *Tc* : température de cristallisation et *Xc* : taux de cristallinité) du PEG de différentes masses molaires.

Bien qu'il soit démontré par des études d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) que le taux de cristallinité augmente avec la masse molaire <sup>[34],[35]</sup>, certaines valeurs du Tableau II ne suivent pas systématiquement cette tendance. Par exemple, le taux de cristallinité du PEG de masse molaire 1000 g.mol<sup>-1</sup> est supérieur à celui du PEG de masse 3400 g.mol<sup>-1</sup>, ou encore celui du PEG de masse 35 000 g.mol<sup>-1</sup> est inférieur à celui du PEG de masse 20 000 g.mol<sup>-1</sup>. Un facteur important non négligeable, intervenant dans le calcul du taux de cristallinité, est la valeur de l'enthalpie de fusion du PEG 100% cristallin. On retrouve dans la littérature plusieurs valeurs: 204 J/g <sup>[38]</sup>, 197 J/g <sup>[35],[37]</sup>, 203 J/g <sup>[40]</sup>, 205 J/g <sup>[25]</sup>, 213 J/g <sup>[41]</sup>, 219 J/g <sup>[42]</sup> pouvant être à l'origine de ces tendances non systématiques.

#### II.2.4. Structure cristalline

A l'état cristallin, le polyéthylène glycol possède une structure hélicoïdale qui contient sept unités de répétition (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O) et possède une succession de conformations (CCOC), *trans* (COCC), et *gauche* (OCCO) dans son squelette. Les paramètres de la maille monoclinique du PEG sont égaux à: a=8,05 Å, b=13,04 Å et c=19,84 Å <sup>[91]</sup>. Les études de la morphologie du polyéthylène glycol par microscopie optique montrent que le polymère cristallise sous forme de sphérolites de quelques µm à plusieurs cm de rayon (voir Figure 9), accolées les unes aux autres en formant éventuellement des multi-couches de structures



lamellaires <sup>[34],[43]</sup>. Les sphérolites représentent la morphologie la plus connue des structures cristallines du PEG à partir de l'état fondu ou de solutions. Ces structures sphériques sont composées d'un empilement radial de lamelles cristallines séparées par des zones amorphes inter-lamellaires. La croissance des sphérolites se fait linéairement dans le temps pour une température de cristallisation donnée. Dans le cas d'un PEG de masse molaire égale à 20000 g.mol<sup>-1</sup>, Peirera observe des sphérolites de 2 à 5 cm de rayon et une vitesse maximale de croissance égale à 0.14 cm/s <sup>[44]</sup>.

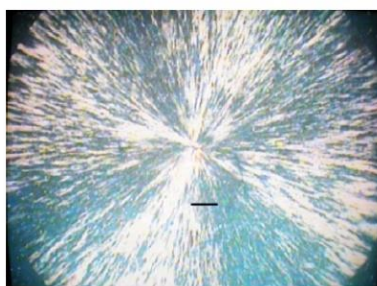


Fig.9 Morphologie d'une sphérolite de PEO obtenue au microscope optique à lumière polarisée. Le trait noir représente 100  $\mu\text{m}$  <sup>[44]</sup>.

Des solutions de PEO peuvent être déposées sur des substrats afin d'obtenir des films. La morphologie de films de PEO de différentes épaisseurs déposés sur des wafers de silicium (Si) à partir de solutions de polymère dans l'eau et dans le chloroforme a été étudiée par microscopie à sonde locale <sup>[43]</sup>. L'influence de l'épaisseur et de la nature du solvant sur la morphologie des films est mise en évidence en Figure 10.

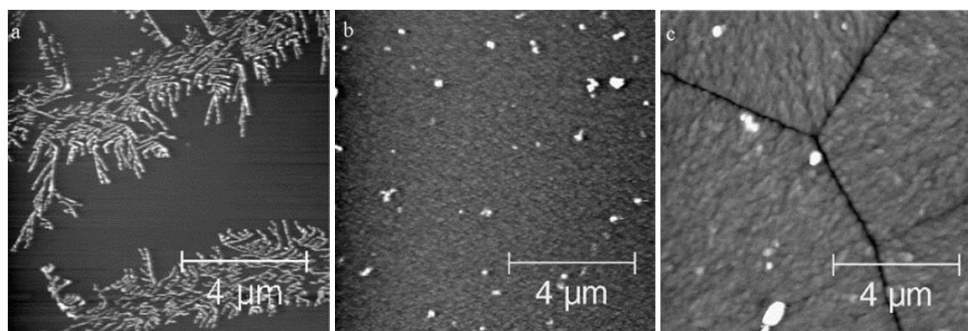


Fig.10 Images obtenues par microscopie à sonde locale (SFM) de films de PEO déposés sur des wafers de Si pour une épaisseur de a) 7 nm (solvant eau), b) 8 nm (solvant chloroforme) et c) 105 nm (solvant chloroforme) <sup>[43]</sup>.

La cristallinité du film PEO, organisée sous forme de sphérolites pour des épaisseurs importantes (105 nm), disparaît totalement pour des épaisseurs plus fines (7 nm). Pour une épaisseur très fine du même ordre de grandeur (8 nm), les cristallites observées pour le PEO obtenu après dissolution dans l'eau disparaissent pour le cas du PEO dissout dans le

chloroforme. Une diminution d'épaisseur et la dissolution du polymère dans un solvant non-aqueux sont des paramètres modifiant la morphologie et donc la cristallinité du PEO.

### II.2.5. Mélange de polymères à base de PEG

Le mélange acide polylactique (PLA) et PEG est principalement utilisé pour des applications nécessitant un mélange biodégradable. Sans plastifiant, le PLA est dur et cassant. Mélangé avec le PEG, le système offre une meilleure elongation à la rupture que l'homopolymère PLA seul. Cependant, ces mélanges ne sont pas stables à température ambiante et leurs propriétés mécaniques décroissent avec le temps. Ce phénomène peut être dû à des séparations de phase lors de la cristallisation. Hu <sup>[37]</sup> étudia l'influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation par DSC et la morphologie du mélange par microscopie à force atomique. L'influence de la composition du mélange sur la cristallisation du PEG est clairement observable pour des mélanges contenant plus de 70% de PLA (voir Figure 11). Pour une vitesse de refroidissement identique de 1 °C/min, le taux de cristallinité du PEG décroît de 60% pour un mélange contenant 70% de PLA à 40% pour un mélange contenant 80% de PLA. Le PEG n'est alors plus capable de cristalliser sous forme de sphérolites. Dans un mélange contenant 90% de PLA, le PEG n'est plus capable de cristalliser du fait de l'environnement défavorable créé par les structures cristallines de PLA formées à plus haute température. De plus, une vitesse de refroidissement rapide défavorise la cristallinité du PEG dans le mélange. Des temps plus longs sont nécessaires pour que le PEG cristallise dans des mélanges riches en PLA, à cause du réarrangement du PEG dans une zone déjà cristallisée.

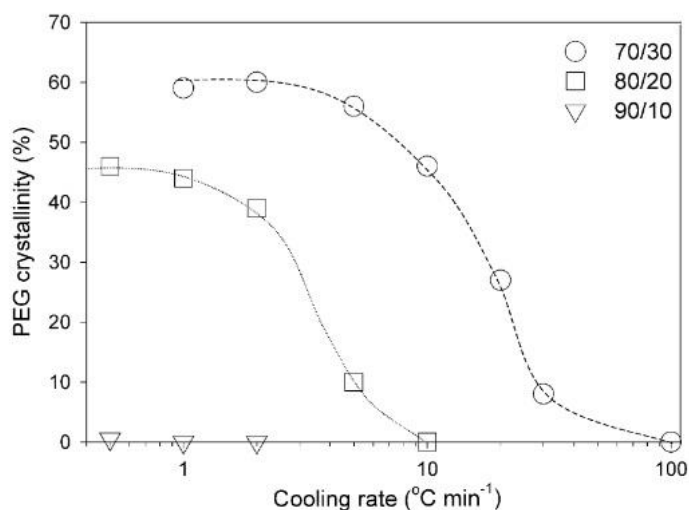


Fig.11 Effet de la vitesse de refroidissement et de la composition sur la cristallinité du PEG dans les mélanges PEG/PLA <sup>[37]</sup>.

L'influence de la présence d'un autre polymère sur la cristallisation du PEG est également mise en évidence par Li <sup>[34]</sup> qui étudia un mélange PEG/Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) réticulé par DSC et microscopie optique afin de le comparer avec les propriétés de l'homopolymère PEG seul. Lorsqu'il est mélangé avec le PMMA réticulé, Li observa un décalage de la température de fusion vers les plus basses températures. Cependant, elle augmente avec la composition croissante de PEG dans le mélange PEG/PMMA. La cristallinité du PEG diminue également lorsqu'il est mélangé avec le PMMA. Ceci peut être attribué à la réduction de taille des structures cristallines, aux changements d'énergie de surface dans les cristaux, à l'augmentation de défauts dans les cristallites ou encore à un changement de structure du PEG cristallisé. La figure 12 met en évidence l'influence de l'association PEG/PMMA sur la morphologie des structures cristallines. L'homopolymère PEG de masse molaire 4000 g.mol<sup>-1</sup> cristallise sous forme de sphérolites d'environ 2000  $\mu$ m de diamètre. Lorsque le même PEG est mélangé avec le PMMA, les sphérolites sont de tailles beaucoup plus réduites et plus nombreuses. La morphologie des structures cristallines du PEG est ainsi fortement altérée par la présence du PMMA.

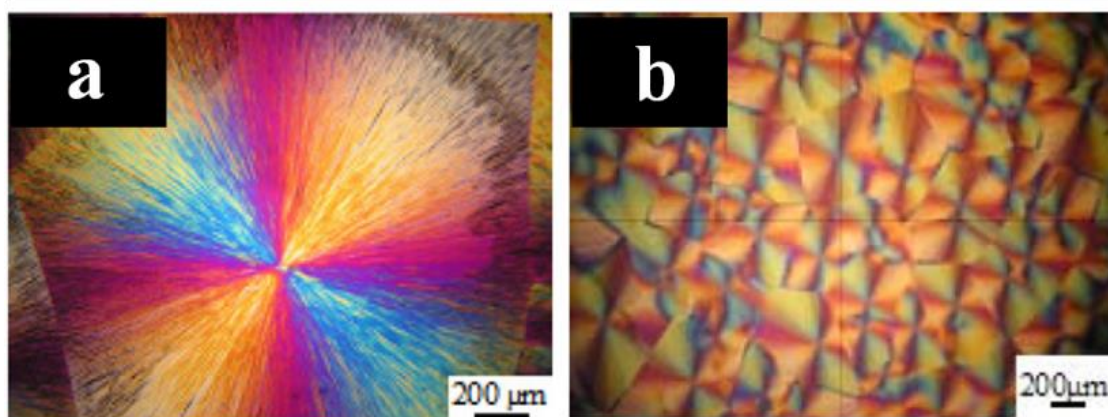


Fig.12 Morphologie de structures cristallines obtenues par microscopie optique en lumière polarisée pour a) un homopolymère PEG et b) un mélange PMMA/PEG contenant 38% de PEG de même masse molaire <sup>[34]</sup>.

La perte de cristallinité du PEG lorsqu'il est associé à un autre polymère est également observée pour un mélange contenant deux polymères semi-cristallins PEG/Polybutylène succinate (PBSU) par DSC et microscopie optique <sup>[40]</sup>. Cette étude révèle que la cristallisation du PEO dépend fortement de la composition du mélange. Pour des mélanges riches en PBSU, la cristallisation du PEG n'est plus détectée par DSC. Pour des mélanges riches en PEG, le PBSU cristallise en nombreuses et petites sphérolites.

Un mélange complètement miscible à l'état fondu de PEG/ Polyether ether sulfone (PES) caractérisé par DSC et microscopie optique indique que la cristallisation du PEG est significativement perturbée par le polymère associé. Pour des mélanges contenant plus de 50% de PES, le PEG n'est plus capable de cristalliser <sup>[45]</sup>.

### *II.2.6. Applications*

Les polyéthylène glycol entrent dans la composition d'un grand nombre de produits industriels comme:

- Liant et base dans les formulations cosmétiques.
- Plastifiant dans les adhésifs.
- Détergent dans les produits ménagers du fait de leur solubilité dans l'eau, de leur volatilité et toxicité faible.
- Co-solvant de l'eau : il fait baisser la polarité de la solution pour permettre une meilleure solubilité des produits organiques.

Le PEG est ainsi un polymère de grand intérêt pour diverses applications et particulièrement dans le domaine des biotechnologies. En effet, étant à la fois biocompatible et non-toxique, le PEG n'endommage pas les protéines ou les cellules biologiques. Son caractère hydrophile lui permet de repousser d'autres polymères par sa présence en milieu aqueux <sup>[32]</sup>, ce qui fait de lui un très bon candidat comme agent d'encapsulation <sup>[46]</sup>. Cette propriété est exploitée par Péan <sup>[47]</sup> pour stabiliser une protéine durant le processus d'encapsulation, par l'utilisation d'un PEG de masse molaire 400 g.mol<sup>-1</sup> qui permet de réduire le contact avec la phase organique. L'hydrophilicité du PEG a également permis à Albertsson de découvrir qu'un mélange de PEG et de Dextran forme un système polymère biphasé permettant de purifier des composés biologiques <sup>[48]</sup>. En plus de ne pas endommager les cellules biologiques, le PEG peut interagir avec les membranes cellulaires pour enclencher la fusion des cellules, qui est un procédé clé dans le domaine des biotechnologies <sup>[49-50]</sup>.

Des PEG de masses molaires variant entre 200 g.mol<sup>-1</sup> et 20000 g.mol<sup>-1</sup> permettent d'accéder à des propriétés encore plus variées dans le domaine biomédical lorsqu'elles se lient de façon covalente avec des protéines. Abuchowski et Davis <sup>[51]</sup> ont montré que l'attachement par liaison covalente du PEG aux protéines augmente le temps de vie de sérums biologiques <sup>[8]</sup>. Nagoaka démontra que l'attachement par liaison covalente du PEG sur une surface retarde considérablement l'adsorption des protéines sur ces surfaces <sup>[52]</sup>.

### II.3. Copolymères à blocs PE-b-PEG

Le copolymère à bloc amphiphile Polyéthylène-b-Polyéthylène glycol comporte deux blocs semi-cristallins liés par liaison covalente. La propriété amphiphile de ce diblocs provient d'une part du bloc polyéthylène à caractère hydrophobe, et d'autre part du bloc polyéthylène glycol à caractère hydrophile. Tout au long du manuscrit de thèse, les copolymères étudiés seront nommés « PE-b-PEG » et les autres copolymères ou homopolymères issus de la littérature seront nommés en fonction de la mention citée par l'auteur dans l'étude en question. Une exigence pour beaucoup d'applications est le contrôle précis de la structure du copolymère amphiphile en termes de masse molaire et de ratio entre les blocs hydrophile et hydrophobe. De nombreux copolymères PE-b-PEG issus de différentes voies de synthèse, avec des masses molaires et des longueurs de blocs variables sont étudiés dans la littérature.

#### *II.3.1. Synthèse*

Les deux voies de synthèse préférées pour les copolymères à blocs amphiphiles à base de PEO sont les polymérisations par ouverture de cycle comme pour les diblocs PEO-b-PPO<sup>[53]</sup> ou PEO-b-PCL<sup>[54]</sup>, et les polymérisations en chaîne pour les diblocs PEO-b-PS ou PEO-b-PB<sup>[55-56]</sup>. La synthèse de copolymères PE-b-PEO est décrite par Lu<sup>[57]</sup> en deux étapes distinctes. La première consiste à préparer un polyéthylène comportant une terminaison borane, en combinant un catalyseur métallocène et un agent de transfert de chaîne de type borane. La seconde étape consiste à convertir un groupement terminal de l'éthylène oxyde en un groupement terminal anionique afin de rendre possible la polymérisation par ouverture de cycle. La réaction globale du copolymère PE-b-PEG comprend ainsi la transformation à partir de la polymérisation métallocène du PE et la polymérisation par ouverture de cycle anionique de l'éthylène oxyde. D'autres voies de synthèse permettent également d'obtenir des copolymères à blocs PE-b-PEG: la réaction d'esterification entre le PE-b-MS-g-MA (Polyéthylène-b-méthylstyrène-g-anhydride maléique) et les bouts de chaînes (-OH) du PEO<sup>[58]</sup> ou la synthèse de copolymères en étoile comportant un segment de PE et deux ou trois segments de PEG<sup>[59]</sup>.

#### *II.3.2. Masse molaire*

Les masses molaires des copolymères à blocs linéaires PE-b-PEG synthétisés sont variables d'une étude à l'autre dans la littérature. Lü<sup>[58]</sup> obtient des masses très importantes

variant entre 273 000 g.mol<sup>-1</sup> et 486 000 g.mol<sup>-1</sup> pour des compositions allant de 50,1 mol% à 69,7 mol% de PEO respectivement. Des copolymères de masses molaires moyenne un peu plus faibles sont synthétisés par Lu <sup>[57]</sup>, Mn variant de 20 100 g.mol<sup>-1</sup> à 55500 g.mol<sup>-1</sup>. Des copolymères à blocs en étoile sont synthétisés par Liu <sup>[59]</sup> avec des masses molaires égales à 2800 g.mol<sup>-1</sup> et 3900 g.mol<sup>-1</sup> pour des copolymères contenant 2 et 3 segments de PEG respectivement. Enfin, des copolymères PE-b-PEG commerciaux sont utilisés dans plusieurs études <sup>[60-62]</sup> de masses molaires 575 g.mol<sup>-1</sup>, 920 g.mol<sup>-1</sup>, 1400 g.mol<sup>-1</sup> et 2250 g.mol<sup>-1</sup>.

### *II.3.3. Longueur des blocs*

Les masses molaires moyennes des copolymères à blocs PE-b-PEG ainsi que les longueurs de chaque bloc issus de la littérature sont regroupées dans le Tableau III. Les nombres de motifs PE, noté X, et PEG, noté Y, sont déterminés par <sup>1</sup>H RMN. Le copolymère PE-b-PEG de masse molaire 1400 g.mol<sup>-1</sup> est le plus utilisé dans la littérature pour caractériser les propriétés du copolymère amphiphile car il est le premier copolymère PE-b-PEG comportant un ratio 50/50 des blocs à avoir été commercialisé.

<b>Mn PE-b-PEG</b>	<b>X (n PE)</b>	<b>Y (n PEG)</b>	<b>Mn PE</b>	<b>Mn PEG</b>	<b>Proportion de PE</b>
[g.mol <sup>-1</sup> ]	[-]	[-]	[g.mol <sup>-1</sup> ]	[g.mol <sup>-1</sup> ]	[%m]
575 <sup>[61]</sup>	16	3			80
875 <sup>[61]</sup>	25	4			80
920 <sup>[61]</sup>	16	10			50
1400	25 <sup>[61]</sup> 29 <sup>[60]</sup>	16 <sup>[61]</sup> 20 <sup>[60]</sup>	827 <sup>[60]</sup>	897 <sup>[60]</sup>	50 <sup>[28],[60-61]</sup>
2250 <sup>[61]</sup>	16	41			20

Tableau III. Masses molaires moyennes et ratio massique des blocs de copolymères PE-b-PEG caractérisés par <sup>1</sup>H NMR.

### *II.3.4. Applications*

Les copolymères PE-b-PEG possèdent à la fois les propriétés du polyéthylène et à la fois celles du polyéthylène glycol. Le bloc polyéthylène permet au copolymère amphiphile une plus large gamme de températures d'utilisation (Tg plus basse et Tf plus haute). Le bloc polyéthylène glycol fournit au copolymère une double affinité grâce à son hydrophilicité et des propriétés recherchées dans les applications biomédicales grâce à sa biocompatibilité. Son caractère amphiphile lui permet de faire l'objet d'études dans <sup>[63]</sup>:



- La stabilisation d'émulsions.
- L'amélioration de la compatibilité entre deux polymères de polarités différentes.
- La dispersion de charges minérales dans une matrice.
- Le développement de revêtements innovants (auto-nettoyant...etc).

Il est également utilisé comme membrane polymère poreuse pour des applications techniques comme l'isolation thermique et acoustique, la perméabilité à l'air dans les vêtements, les membranes séparatrices...etc. Les membranes à base de PE offrent de bonnes propriétés mécaniques et une stabilité chimique pour un prix raisonnable. Cependant, leur forte hydrophobicité présente le désavantage d'adsorber les graisses et huiles. Pour pallier à ce désavantage, des membranes PE-b-PEG permettent, dans des applications automobiles, d'éviter l'encrassement dans les voitures grâce au bloc hydrophile <sup>[64]</sup>.

### III. PROPRIETES DES COPOLYMERES À BLOCS CRISTALLISABLES

#### III.1. Etat massique

Les températures et taux de cristallinité de copolymères PE-b-PEG de différentes masses molaires et compositions ont été caractérisées par DSC après synthèse par Lu <sup>[57]</sup>. Ces résultats regroupés dans le Tableau IV permettent de mettre en évidence les variations des propriétés thermiques des blocs PE et PEG dans les copolymères PE-b-PEG. Les températures de fusion du PE et du PEG sont différentes de celles des homopolymères, particulièrement pour les faibles masses molaires. La diminution de la température de fusion du PEG pour des compositions croissante en PE dans le copolymère semble indiquer une désorganisation du bloc PEG dans le copolymère par le bloc PE.

PEG	Mn	T <sub>f</sub> PEG	T <sub>f</sub> PE	X <sub>c</sub> PEG	X <sub>c</sub> PE
[mol %]	[g.mol <sup>-1</sup> ]	[°C]	[°C]	[%m]	[%m]
40	20 100	21	109	32,8	46,4
45	22 400	25	106	19,9	50,2
62	34 900	55	102	26,4	51,2
80	71 400	60	101	34	44,5

Tableau IV. Températures de fusion et taux de cristallinité des blocs de copolymères PE-b-PEG caractérisés par DSC <sup>[57]</sup>.

Ces températures sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Sun <sup>[60]</sup> qui observe un pic de fusion du PEO à 28°C et un pic de fusion du PE à 97,4 °C pour un copolymère PE-b-PEG de masse molaire 1400 g.mol<sup>-1</sup> contenant 50% de PEO.

La séparation de phase, la morphologie et la cristallisation d'un mélange PE-b-PEO/Polyhydroxyether de bisphenol A (PH) ont été étudiées par DSC, microscopie électronique en transmission et diffusion des rayons X aux petits angles par Guo <sup>[25]</sup>. Le copolymère PE-b-PEO a une masse molaire de 1400 g.mol<sup>-1</sup> et contient environ 50% en masse de PEO. La Figure 13 présente les résultats d'une étude DSC menée sur ce copolymère PE-b-PEO, ainsi que sur le même copolymère mélangé avec le PH, polymère miscible uniquement avec le bloc PEO. Le copolymère PE-b-PEO seul présente un pic de fusion du bloc PE à 106°C, et deux pics de fusion distincts du bloc PEO à 30°C et 48°C. Les pics à 106 °C et 48 °C sont attribués à la fusion des zones cristallines des blocs PE et PEO respectivement. Cependant, aucune explication n'est donnée sur la présence du pic de fusion à 30°C.

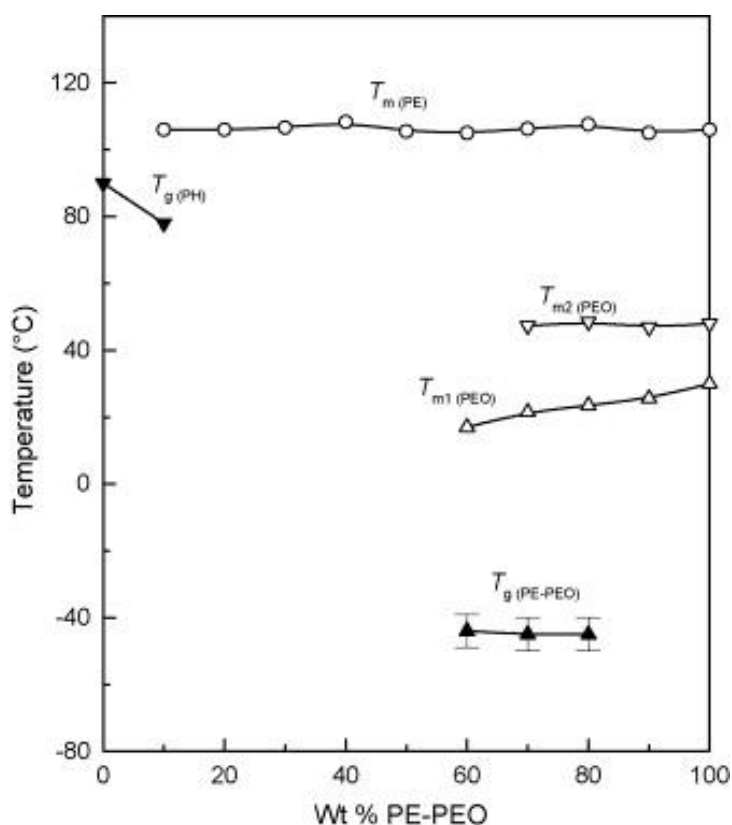


Fig.13 Températures caractéristiques du copolymère PE-b-PEG dans les mélanges PE-b-PEO/PH obtenues par DSC <sup>[25]</sup>.

La température de fusion du PEO se décale vers les plus basses températures lorsque le copolymère est mélangé avec le PH. Ceci est attribué par l'auteur aux chaînes amorphes de



PH qui, par miscibilité, se mélangent avec le PEO et abaissent leur température de fusion. Au delà de 50% de PH dans le mélange, la température de fusion du PEO n'est plus visible. Le même effet est observé lorsqu'un copolymère PE-b-PEO de masse  $920 \text{ g.mol}^{-1}$  est mélangé à une résine DGEBA <sup>[64]</sup>, le pic de fusion du PEG diminue avec la composition croissante de DGEBA dans le mélange.

Dans la même étude, Guo explique que deux pics de cristallisation apparaissent pour le copolymère PE-b-PEO seul. Un pic à  $10^\circ\text{C}$  correspondant au bloc de PEO et un pic à  $92^\circ\text{C}$  correspondant au bloc PE. Lorsque le copolymère est mélangé avec le PH, la température de cristallisation du PEO et du PE diminuent indiquant que la vitesse de cristallisation est beaucoup plus lente pour des compositions élevées en PH. Etant immiscible à la fois avec le PEO et le PH, le PE forme plusieurs domaines où il cristallise dans des environnements différents.

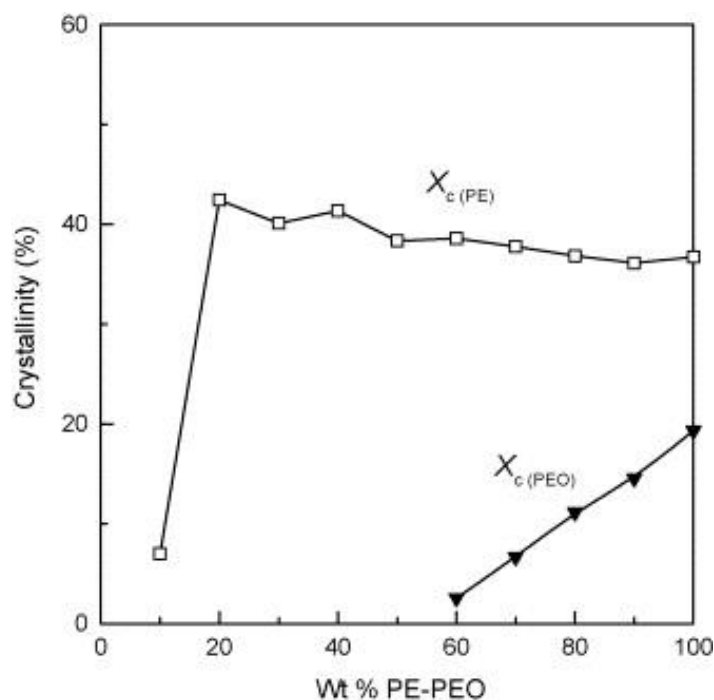


Fig.14 Taux de cristallinité du bloc PE et du bloc PEO en fonction de la composition des mélanges PE-b-PEO/ PH <sup>[25]</sup>.

Les taux de cristallinité des blocs PE et PEO dans les copolymères PE-b-PEO et dans les mélanges PE-b-PEO/PH de différentes compositions sont présentés sur la Figure 14. Non mélangé, la cristallinité du bloc PE (38%) est supérieure à celle du bloc PEO (19%). Le PEO voit donc sa cristallinité diminuer par la présence du bloc PE. L'immiscibilité entre le PH et le PE n'influence pas de manière significative la cristallinité du PE jusqu'à une composition de 20% de copolymère dans le mélange. C'est le cas inverse pour le bloc PEO, dont la

cristallinité chute de manière significative de 19% à presque 2% pour un mélange contenant 60% de PH. La miscibilité du PH avec le bloc PEO l'empêcherait ainsi de cristalliser.

Des études de DSC et de spectroscopie RMN ont été menées sur des revêtements possédant des propriétés barrières contre la diffusion de l'oxygène <sup>[62]</sup>. Ces revêtements sont des hybrides binaires organique/inorganique : PE-b-PEG/SiO<sub>2</sub> et PE-b-PEG/Poly (4-hydroxystyrène). Dans le cas de l'hybride PE-b-PEG/SiO<sub>2</sub> (en référence au PE-b-PEG seul), on observe que le pic de cristallisation du PEG tend à disparaître avec la composition croissante en SiO<sub>2</sub> dans l'hybride. Les pics de cristallisation du PE restent quant à eux visibles. Les interactions entre la silice et le PEG réduisent les interactions PEG/PEG, et par conséquent la cristallinité du bloc PEG. A l'inverse le bloc PE semble former des parties cristallines et ne pas interagir avec la silice.

La caractérisation par DSC a permis de mettre en évidence les phases en présence à l'échelle moléculaire des systèmes hybrides et des copolymères à blocs seuls PE-b-PEG <sup>[62]</sup>. Plusieurs phénomènes dont les interactions entre phases organiques et inorganiques (séparations et recombinaisons de phases) ont une influence sur la cristallinité du copolymère. Les interfaces des copolymères à blocs PE-b-PEG jouent un rôle important, comme démontré dans l'étude de Hamley <sup>[65]</sup> où l'ajout de PE-b-PEO dans un mélange de PE et de PEO a permis d'améliorer la dispersion du PEO dans la matrice PE.

### III.2. Adsorption aux interfaces solides

#### *III.2.1. Films minces structurés*

Les structures adoptées par les copolymères à blocs à l'état massique diffèrent de celles adoptées par le même copolymère en film mince. Adsorbés sur un substrat, les copolymères à blocs s'assemblent sous forme de structures nanométriques, qui leur permettent d'être utilisés dans le domaine des nanotechnologies. Beaucoup d'applications comme la préparation de membranes nanoporeuses <sup>[66-67]</sup>, la fabrication de composants optoélectroniques <sup>[68]</sup> ou les revêtements antireflets <sup>[69]</sup> nécessitent l'utilisation de films minces parfaitement structurés et stables dans le temps.

Par exemple, la micro-séparation de phase de diblocs à l'état solide est étudiée par Crossland <sup>[70]</sup> afin de développer des surfaces modèles dotées de propriétés innovantes dans la fabrication de panneaux solaires. Des films minces de copolymère Poly (4-fluorostyrène)-b-Acide Polylactique (PFLS-b-PLA) sont utilisés comme revêtement sur les panneaux solaires. L'avantage de ce copolymère réside dans le bloc PLA, biodégradable, qui

peut être supprimé par hydrolyse après structuration du film. De cette façon, des substrats poreux sont créés avec les propriétés diélectriques du bloc restant.

### *III.2.2. Morphologie*

Du fait de l'immiscibilité des deux blocs constitutifs des copolymères à blocs, ces derniers sont soumis à des micro-séparations de phase. Ceci se traduit notamment par des morphologies de surface différentes, avec des domaines allant de 10 à 100 nm <sup>[71]</sup>. La morphologie finale du film adsorbé dépend de plusieurs facteurs, comme l'architecture des blocs (diblocs, triblocs, copolymères en étoile), le degré de polymérisation de chaque bloc, les interactions entre blocs, les interactions entre les blocs et leur environnement, ainsi que l'épaisseur du film.

Dans les cas les plus simples comme les copolymères de type AB, les morphologies les plus stables adoptées par ces copolymères sont sphérique, cylindrique ou lamellaire. Cependant, l'étude de la morphologie de copolymères à blocs présentant des structures sphériques est très complexe. En effet, les sphères peuvent s'arranger en symétrie hexagonale pour des films ultra minces alors qu'elles s'arrangent plutôt sous forme de symétrie cubique à l'état massif <sup>[72]</sup>. De plus, le couplage entre confinement et effets d'énergie de surface sont plus compliqués pour des copolymères à blocs qui ne forment pas de structures lamellaires et conduisent alors à des transformations de phase <sup>[73]</sup>.

### *III.2.3. Préparation de films de copolymères à blocs*

Les films minces de copolymères à blocs peuvent être préparés par « spin-coating » <sup>[71]</sup>, qui consiste à déposer quelques gouttes de polymère en solution (solvant volatil) sur un substrat solide en rotation. La plupart du temps des wafers de Si sont utilisés du fait de leur surface peu rugueuse et uniforme. Le film de copolymère est alors étalé par les forces centrifuges et le solvant rapidement évaporé. L'épaisseur du film est contrôlée par la vitesse de rotation du substrat, la concentration de copolymère en solution et la volatilité du solvant. Une autre méthode pour l'élaboration de films minces de copolymère est le « dip-coating » <sup>[74]</sup>, qui consiste à tremper un substrat dans une solution de copolymère.

La morphologie de surface des copolymères à blocs peut être étudiée par AFM ou par microscopie électronique en transmission, notamment dans le cas de structures orientées parallèlement au substrat. Dans le cas de structures orientées perpendiculairement au substrat d'adsorption, la spectroscopie de masse à ionisation secondaire et la réflexion aux rayons X

sont des techniques utilisées <sup>[75]</sup>. Les îlots ou pores ayant des dimensions de l'ordre du micromètre peuvent également être observés par microscopie optique.

### *III.2.4. Confinement et effet de l'épaisseur*

Dans le cas de films minces, les copolymères à blocs sont soumis à un certain degré de confinement du fait de leur très faible épaisseur. Ce confinement implique que les chaînes polymères soient dans un état thermodynamiquement défavorable et s'associent afin d'adopter des conformations plus stables aux interfaces. C'est le cas décrit dans les études de cinétique d'adsorption de films minces (120 nm-160 nm) de copolymère à bloc Polystyrène-b-PEO sur des wafers de Si par Stamm <sup>[76]</sup>. Le bloc PEO s'adsorbe sur le substrat tandis que le bloc PS ne semble pas interagir avec la surface. Plusieurs étapes interviennent dans l'adsorption de ces copolymères sur les wafers de Si avec une première adsorption des chaînes PEO sur le substrat, puis un réarrangement des chaînes entre elles dans un second temps. La désorption des chaînes adsorbées ou la compétition entre les interactions chaînes/chaînes peuvent être à l'origine de ce phénomène ultérieur à l'adsorption. Le même phénomène est observé pour un autre copolymère contenant un bloc PS, dont le bloc poly (méthacrylate de méthyle) interagit avec la surface au contraire du bloc PS <sup>[77]</sup>.

Deux types de confinement existent : le confinement du film entre une surface solide et l'air et le confinement du film entre deux surfaces solides. Au sein de copolymères à blocs semi-cristallins, les lamelles peuvent s'orienter parallèlement ou perpendiculairement au substrat. Les arrangements des lamelles dépendent des énergies de surface des blocs et du substrat, ainsi que du confinement du film sur une ou deux surfaces. Ces conformations sont représentées schématiquement sur la Figure 15.

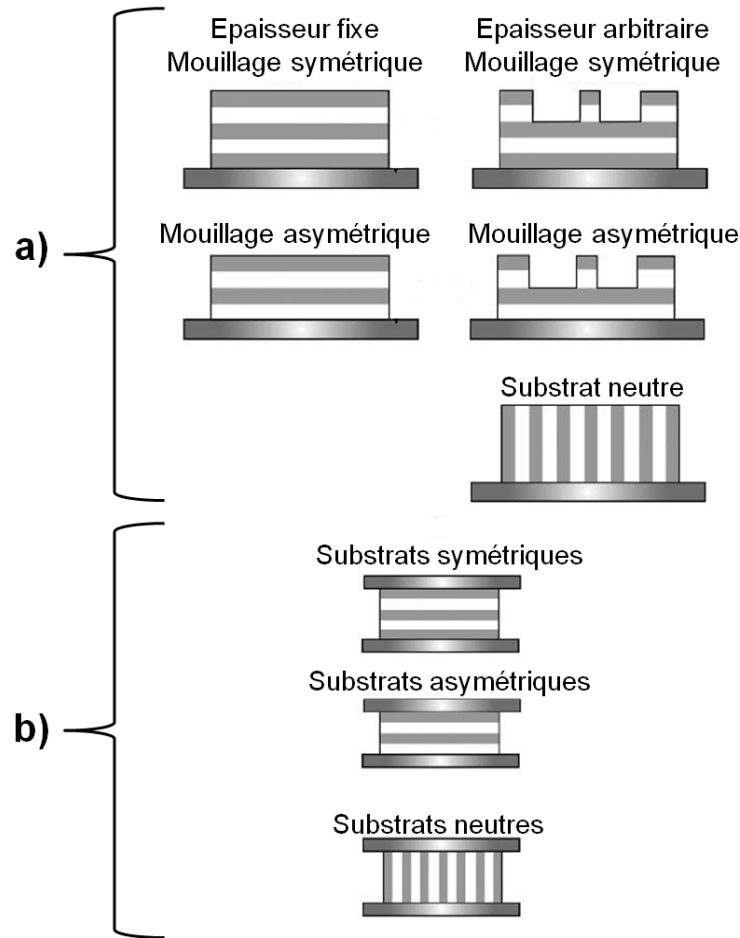


Fig.15. Configurations possibles des lamelles dans un film de copolymère à blocs (type AB)  
a) confiné sur une surface solide et b) confiné entre deux surfaces solides <sup>[75]</sup>.

Pour un diblocs de type AB adsorbé sur une et deux surfaces, le mouillage est dit asymétrique ou symétrique. Si le bloc A s'adsorbe préférentiellement à l'interface air et le bloc B avec le substrat, alors le mouillage est dit asymétrique. Si le bloc A s'adsorbe préférentiellement à l'interface air et sur le substrat, le mouillage est dit symétrique. Dans le cas d'un confinement par une seule surface solide, la formation d'îlots, de pores ou une morphologie orientée perpendiculairement à la surface (lamelles ou cylindres) sont observées. Les surfaces qui possèdent une affinité avec un seul bloc, induisent des morphologies par îlots ou pores alors qu'une surface possédant une affinité pour les deux blocs induit une réorientation des nanostructures formées <sup>[73]</sup>.

L'influence du confinement sur la morphologie du film est mise en évidence par AFM dans le cas du copolymère Polystyrène-b-Poly(éthylène-co-butylène)-b-Polystyrène par Hamley and Collins <sup>[75]</sup>. La Figure 16 représente les images de phase obtenues par AFM des différentes morphologies adoptées par le copolymère à l'état massif et à l'état adsorbé.

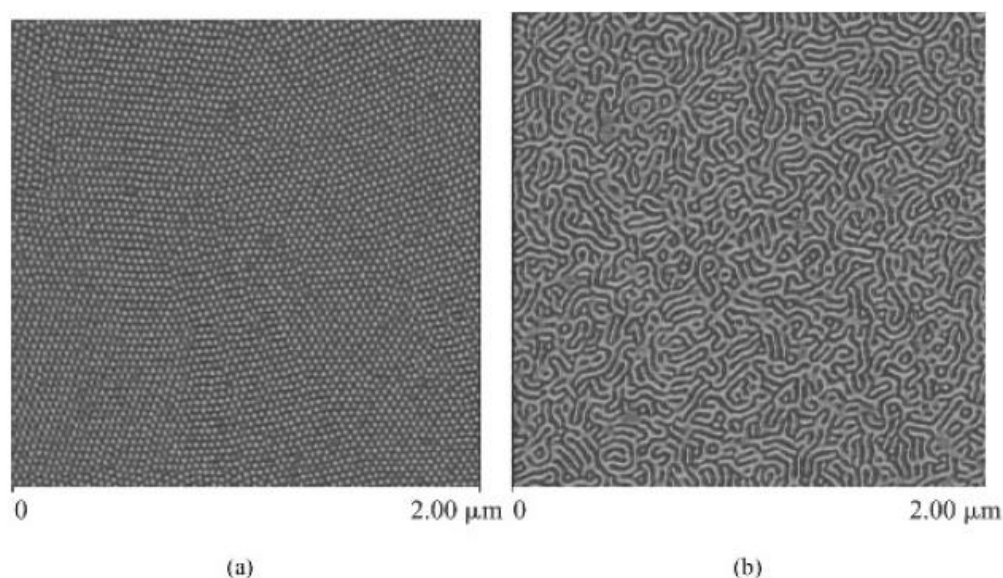


Fig.16. Images de phase (AFM) du copolymère Polystyrène-b-Poly(éthylène-co-butylène)-b-Polystyrène a) à l'état massif (structure hexagonale) et b) adsorbé (structure vermiculaire) [75].

A l'état massif non confiné, le copolymère forme des structures hexagonales ou sphériques. Lorsqu'il est adsorbé, le copolymère forme des domaines circulaires à deux dimensions ou vermiculaire. La morphologie des films dépend également de l'épaisseur du film, il est indiqué dans l'étude de Kennedy [78] qu'un copolymère présentant une morphologie cylindrique à l'état massif, passe à une morphologie sphérique dans le cas de films minces. Particulièrement pour des films minces de l'ordre d'une centaine de nanomètres ou moins, la morphologie finale de la surface dépend fortement des interactions du copolymère avec l'interface [75]. En-dessous d'une certaine épaisseur, les films de copolymères à blocs ne forment aucune structure ou domaine car les chaînes participent toutes au phénomène d'adsorption avec le substrat.

### III.2.5. Effet de la concentration

Les propriétés du film adsorbé de copolymères à blocs dépendent de la concentration de la solution utilisée pour former le film. En effet, si la concentration de la solution est supérieure à la concentration micellaire critique du copolymère, alors le film déposé sera organisé sous forme de micelles. Selon la nature du solvant, les conditions d'évaporation, la concentration de la solution ou la nature du substrat, les micelles adsorbées sur le substrat peuvent se réarranger. Song [79] étudia une solution de copolymère à bloc Polystyrène-b-Poly(4-vinylpyridine) (PS-b-P4VP) dissoute dans le toluène pour des concentrations supérieures à

la concentration micellaire critique et adsorbée sur un wafer de Si. Les images des films obtenues par microscopie électronique en transmission sont présentées sur la Figure 17.

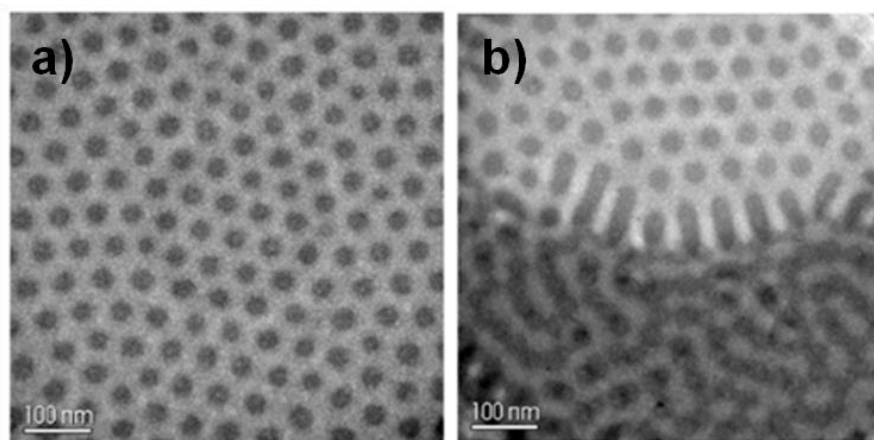


Fig.17. Images obtenues par microscopie électronique en transmission d'un film mince de copolymère à bloc PS-b-P4VP) adsorbé sur un wafer de Si à partir de solutions de toluène concentrées à a) 2 mg/mL et b) 8mg/mL <sup>[79]</sup>.

Pour une concentration égale à 2 mg/mL, des micelles sphériques sont figées sur le wafer de Si une fois le film déposé sur le substrat. Lorsque la concentration en copolymère augmente à 8 mg/mL, les micelles passent d'une morphologie sphérique à une morphologie cylindrique une fois déposées sur le substrat.

### *III.2.6. Modification de la chimie de surface du substrat*

L'énergie de surface du substrat et la chimie de surface du substrat sont des paramètres importants dans le contrôle de l'association des copolymères à blocs. Les surfaces possédant une affinité avec un bloc vont avoir tendance à être mouillées par ce bloc, tandis que les surfaces d'affinité neutre avec les deux blocs vont favoriser la présence des deux blocs sur la surface <sup>[73]</sup>. Han <sup>[80]</sup> utilisa un substrat neutre aux deux blocs polystyrène et poly(méthacrylate de méthyle) du diblocs PS-b-PMMA, et observa un alignement perpendiculaire des cylindres. Shin <sup>[81]</sup> utilisa au contraire un substrat possédant des affinités avec les deux blocs PS et Poly(isoprène) du copolymère PS-b-PI pour aligner les lamelles formées du copolymère parallèlement au substrat. Les images de la morphologie de surface des copolymères PS-b-PMMA étudié par Han <sup>[80]</sup> et PS-b-PI étudié par Shin <sup>[81]</sup> sont présentés sur la Figure 18.



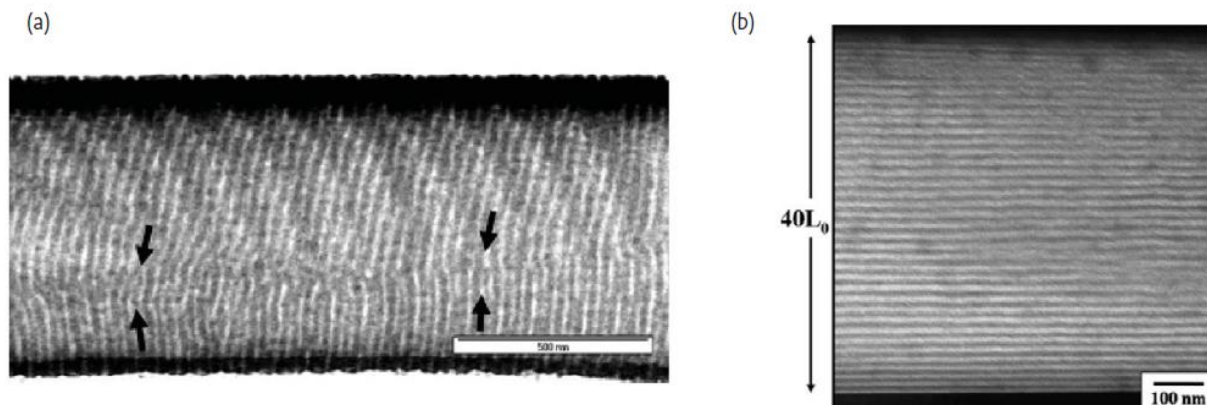


Fig.18. a) Image TEM d'un cylindre d'épaisseur 900 nm formé par un film de PS-b-PMMA<sup>[80]</sup> sur un substrat neutre. Les flèches indiquent l'endroit où les effets du substrat neutre et de l'interface air se rejoignent. Les deux effets alignent perpendiculairement les cylindres par rapport à la surface du substrat. B) Image TEM d'une lamelle de 1400 nm d'épaisseur formée par un film de PS-b-PI sur un substrat préférentiel au PS<sup>[81]</sup>.

Le contrôle des énergies d'interactions interfaciales entre un film de copolymère et un substrat permet d'orienter les micro-domaines et d'accéder à des morphologies supplémentaires pour un même dibloc. Les études de Huang<sup>[82]</sup> ont démontré que pour les diblocs PS-b-PMMA déposés en films minces sur un substrat neutre (pas de préférence d'un bloc ou l'autre pour mouiller la surface), un alignement perpendiculaire des micro-domaines par rapport à la surface est favorisé.

Pour obtenir des surfaces spécifiques, il est possible de développer des couches auto-assemblées avec une terminaison spécifique afin de mieux contrôler le couple chimie/énergie de surface. L'organisation, la morphologie et l'orientation préférentielle de copolymères Polycaprolactone-b-Poly (méthacrylate de méthyle) ont été étudiés par Elzein<sup>[83]</sup> par AFM et spectroscopie PM-IRRAS. Dans cette étude, il est mis en évidence comment ces propriétés sont influencées par les interactions physiques aux interfaces ayant lieu entre le film copolymère et une surface hydrophile obtenue par greffage de thiols à terminaison -OH sur un substrat doré.

**Bien que de nombreuses études décrivent les propriétés des copolymères à blocs aux interfaces solides, peu d'entre elles portent sur l'organisation aux interfaces solides de copolymères de type PE-b-PEG.**



#### IV. PROPRIETES DES COPOLYMERES EN SOLUTION

##### IV.1. Solutions de molécules amphiphiles

La solubilité dans l'eau des tensioactifs non-ioniques est très élevée, comme indiqué par Mitchell <sup>[84]</sup> dans ses travaux sur le tensioactif polyoxyéthylène C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>. Cet effet est notamment expliqué par la solubilité des chaînes oxyéthylénées (due aux dipôles localisés près des atomes d'hydrogène) qui est totale dans l'eau. La solubilité des tensioactifs non-ioniques, comme les copolymères à blocs amphiphiles, va cependant être réduite lorsque la longueur des chaînes du bloc hydrophobe est croissante. Ceci est mis en évidence sur la Figure 19 qui montre les valeurs de solubilité dans l'eau pour des alcanes, et pour des molécules homologues portant un groupement terminal polaire.

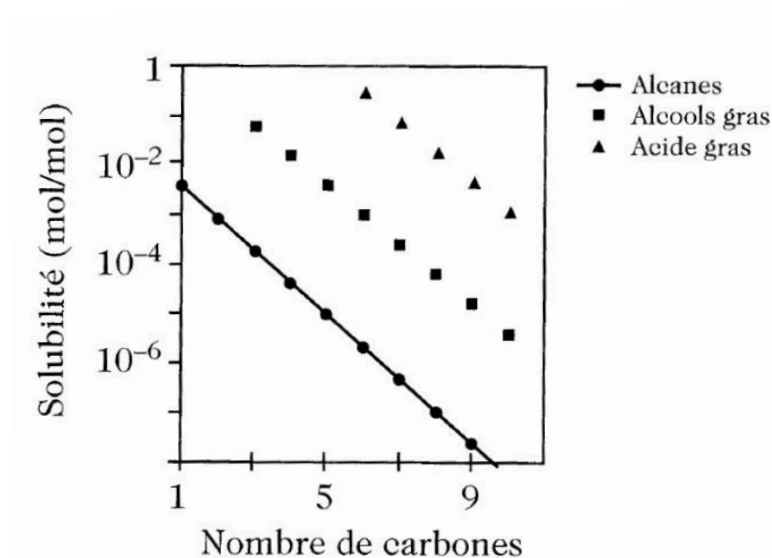


Fig.19 Solubilité de molécules amphiphiles dans l'eau <sup>[2]</sup>.

Le bloc PE présent dans le copolymère amphiphile PE-b-PEG représente le bloc hydrophobe. Il est caractérisé par un contact défavorable avec l'eau car il participe très peu au réseau de liaisons hydrogène avec l'eau. L'exemple le plus simple pour représenter cet effet est donné avec les liquides apolaires. Les conséquences thermodynamiques défavorables de l'introduction de composants apolaires dans l'eau peuvent être minimisées par plusieurs processus qui réduisent l'aire de contact entre les molécules hydrophobes et l'eau:

- Repliement: si les chaînes de tensioactif sont isolées les unes par rapport aux autres elles peuvent se replier sur elles-mêmes en formant des amas hydrophobes, permettant de remplacer les interactions CH<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O par des interactions CH<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>.

- Adsorption : les molécules peuvent s'adsorber sur une interface thermodynamiquement plus favorable, permettant de remplacer les interactions  $\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O}$  par des interactions  $\text{CH}_2/\text{interface}$ .
- Association : la présence de groupements apolaires et polaires dans les molécules amphiphiles leur permet de s'associer pour former des structures qui réduisent le contact entre les groupes apolaires et l'eau en remplaçant les interactions  $\text{CH}_2/\text{H}_2\text{O}$  par des interactions  $\text{CH}_2/\text{CH}_2$ .

Ces différents processus sont représentés sur la Figure 20 ci-dessous.

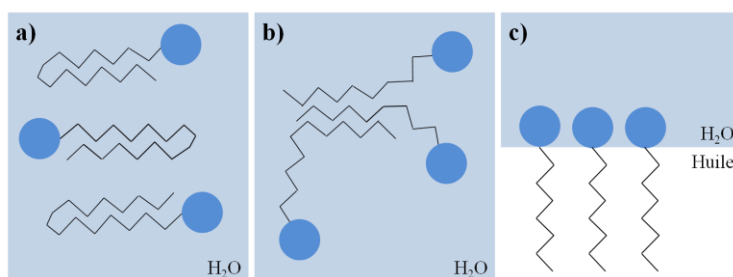


Fig.20 Représentation schématique des configurations des chaînes hydrophobes des tensioactifs non-ioniques dans l'eau : a) repliement, b) association et c) adsorption.

Lors de la solubilisation de copolymères (dans un solvant sélectif) d'au moins un des deux blocs, les interactions chaînes/solvant sont favorisées au détriment des interactions chaînes/chaînes permettant aux chaînes polymères d'adopter une conformation en pelote statistique gonflée par le solvant. Ce gonflement des chaînes peut alors être caractérisé par le rayon hydrodynamique  $R_h$  qui est mesuré par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Le rayon hydrodynamique est défini comme le rayon d'une sphère qui diffuse à la même vitesse que les particules observées. En d'autres termes, il correspond au rayon d'une sphère qui bouge comme une particule en mouvement brownien. Pour des chaînes de PEG de masse molaire  $20\,000\text{ g.mol}^{-1}$ , le rayon hydrodynamique mesuré par Linegar<sup>[85]</sup> dans l'eau est égal à  $3,45\text{ nm}$  et égal à  $1,1\text{ nm}$  pour une masse de  $1250\text{ g.mol}^{-1}$  mesuré par Lee<sup>[89]</sup>. Le rayon hydrodynamique repose sur l'hypothèse que la particule en solution est sphérique, or les macromolécules en solution, même très bien organisées ne sont pas systématiquement sous forme de sphère. Le rayon hydrodynamique donne alors uniquement une indication de la taille de la macromolécule solvatée. Un autre paramètre permet de caractériser la taille des chaînes en solution indépendamment de la taille de la particule : le rayon de giration  $R_g$ . Le rayon de giration d'un PEO de masse molaire  $3400\text{ g.mol}^{-1}$  est donné par Lee<sup>[86]</sup> égal à  $1,91\text{ nm}$ . Le rayon de giration d'un polyéthylène linéaire est compris entre  $3,3\text{ nm}$  et  $10\text{ nm}$  selon Vasile

<sup>[87]</sup> en fonction de la masse molaire du polyéthylène. La dépendance du rayon de giration à la masse molaire du polymère a été observée par Devanand et Selser <sup>[88]</sup> qui ont établi des équations liant directement les rayons hydrodynamiques et de giration du PEO à la masse molaire. Lee <sup>[86],[89]</sup> observa que le rayon de giration des chaînes de PEO varie selon une loi de puissance avec la masse molaire comme présenté sur la Figure 21.

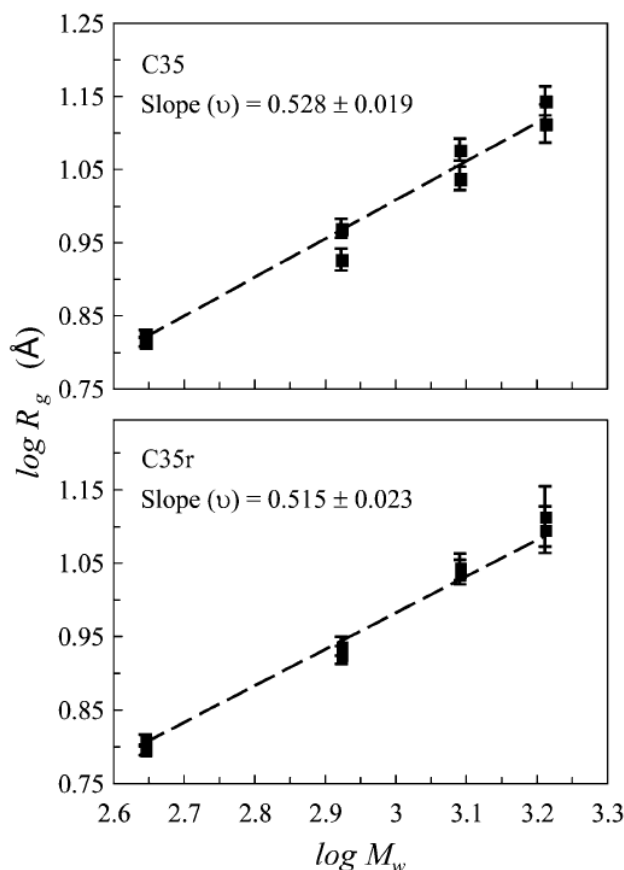


Fig.21 Rayon de giration du PEO dans l'eau en fonction de la masse molaire <sup>[89]</sup>. C35 et C35r correspondent à deux méthodes de calculs différentes utilisées par l'auteur.

Ces travaux sont appuyés par des mesures de rayon de giration effectuées par Baht <sup>[8]</sup> pour des chaînes de PEG de différentes masses molaires dans l'eau (voir Tableau V). Le rayon de giration d'une chaîne de PEG varie de 0,56nm à 3,27 nm pour des masses variant de 200 g.mol<sup>-1</sup> à 6000 g.mol<sup>-1</sup>, respectivement.

<b>Mn PEG</b>	<b>[g.mol<sup>-1</sup>]</b>	200	400	600	1000	2000	3000	4000	6000
<b>R<sub>g</sub></b>	<b>[nm]</b>	0,56	0,81	1	1,3	1,8	2,26	2,66	3,27

Tableau V. Rayon de giration de PEG de différentes masses molaires en solution aqueuse concentrée à 10% en volume <sup>[90]</sup>.

Une chaîne de PEG massique étirée, comportant 8 motifs consécutifs, correspond à une longueur d'environ 1,93 nm selon l'étude de Yoshihara <sup>[91]</sup> pour une masse molaire d'environ 350 g.mol<sup>-1</sup>. Cette chaîne peut être comparée aux PEG de masses 200 g.mol<sup>-1</sup> et 400 g.mol<sup>-1</sup> dans le Tableau 1 dont les masses sont très proches d'un PEG comportant 8 motifs. Si cette même chaîne à l'état massique formait une particule sphérique, son rayon serait d'environ 0,3 nm qui est bien inférieur au rayon de giration observé pour des chaînes de mêmes masses. Ces différences mettent en évidence d'une part la solvation des chaînes de PEG en solution et d'autre part leur conformation non étirée dans l'eau. L'effet de la température sur les chaînes PEG a été étudié par Leng <sup>[92]</sup> pour des masses comprises entre 2600 g.mol<sup>-1</sup> et 9000 g.mol<sup>-1</sup> et n'a révélé aucune influence significative, tout comme pour l'effet de la nature du solvant sur les valeurs du rayon hydrodynamique du PEG <sup>[85]</sup>.

Un phénomène d'agrégation de chaînes de PEG en solution aqueuse a également été observé par Raman <sup>[93]</sup> et DLS <sup>[89]</sup> et peut expliquer les différentes conformations adoptées par les molécules amphiphiles. L'origine de ce phénomène est souvent discutée afin de déterminer si l'agrégation des chaînes dans l'eau est propre au système PEG/eau ou si cela provient des impuretés contenues dans le solvant <sup>[94]</sup>.

### IV.2. Diffusion aux interfaces

#### *IV.2.1. Tension de surface et tension interfaciale*

Les interactions entre les molécules d'un liquide et l'air ou avec un autre liquide non miscible avec le premier donnent lieu à la formation d'interfaces:

- Les interfaces liquide/air
- Les interfaces liquide/liquide

Dans le cas d'une interface liquide/air, la forme d'une goutte dans l'air résulte de l'équilibre entre la pression du gaz environnant, la cohésion des liaisons des molécules liquides et le poids de la goutte. Dans le cas d'une interface liquide/liquide, la forme d'une goutte dans un liquide résulte de l'équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion des molécules des deux liquides et le poids de la goutte. Pour modifier la forme de ces interfaces il faut apporter une énergie au système. Le travail à fournir pour changer la forme d'une surface est ainsi défini comme étant la tension de surface ou tension interfaciale pour des interfaces liquide/air et liquide/liquide, respectivement <sup>[95]</sup>. Les copolymères à blocs amphiphiles en solution, grâce à leur qualité de surfactant, sont capables de s'adsorber aux

interfaces <sup>[2]</sup> et d'abaisser la tension interfaciale ou tension de surface. Dans le domaine cosmétique et pharmaceutique, la formation et la stabilité des mousses et émulsions dépendent directement de l'adsorption des tensioactifs aux interfaces <sup>[96]</sup>. Le comportement de tensioactifs aux interfaces liquides est d'une grande importance pour les applications des tensioactifs dans l'industrie.

La technique la plus utilisée pour mesurer la tension interfaciale est d'étudier la forme de la goutte d'un liquide dans un gaz ou dans un autre liquide. La forme de la goutte est le résultat d'une compétition entre la tension de surface caractéristique des molécules présentes dans la goutte et le poids, qui tend à tirer la goutte vers le bas. Parmi les méthodes d'analyse de la forme de la goutte, il existe les méthodes de la goutte pendante, de la pesée de goutte, de la goutte tournante ou la mesure de la pression de la goutte.

### *IV.2.2. Interface eau/air*

L'eau a une tension interfaciale dans l'air très élevée (72,8 mN/m) due aux fortes interactions cohésives entre les molécules d'eau formées par un réseau de liaisons hydrogène <sup>[1]</sup>. Lorsqu'un copolymère à blocs amphiphile est adsorbé à l'interface, la partie hydrophobe agit comme un fluide diélectrique entre les dipôles de l'eau à l'interface et décroît ainsi le nombre de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. La présence de tensioactifs dans l'eau va ainsi abaisser la tension de surface de la solution, jusqu'à ce que la surface soit saturée en molécules tensioactives. En raison de leur double affinité, les molécules amphiphiles vont migrer vers la surface, avec les blocs hydrophobes dirigés vers l'air pour fuir le liquide polaire. Le tensioactif localisé à l'interface forme alors un film dont le nombre de molécules croissant abaisse la tension de surface. La tension de surface du film dépend de la nature, du type et de la concentration du tensioactif. L'influence de la nature du tensioactif est mise en évidence par Kotsmar <sup>[96]</sup> à l'interface eau/air. La saturation de surface d'un surfactant anionique apparaît pour des concentrations plus faibles que dans le cas d'un surfactant cationique, indiquant une activité de migration à la surface plus importante pour le tensioactif anionique. La nature du tensioactif est également mise en évidence par l'observation de la tension de surface qui est abaissée par la présence de parties hydrophiles dans la chaîne carbonée comme c'est le cas pour le surfactant anionique alkylsulfate de sodium à l'interface eau/air <sup>[97]</sup>.

### *IV.2.3. Interface liquide/liquide*

A l'interface liquide/liquide, les molécules amphiphiles migrent en surface tout comme pour une interface eau/air et tendent à abaisser la tension interfaciale. Cependant, les molécules adsorbées ne sont pas orientées de la même façon pour ces deux interfaces. A l'interface liquide/liquide, les molécules amphiphiles sont orientées de sorte à ce que les têtes polaires soient dans l'eau et les chaînes hydrophobes soient dans le liquide apolaire. Les systèmes liquide/liquide les plus utilisés pour l'étude de l'adsorption de tensioactifs sont les interfaces eau/hexane et eau/heptane. La tension interfaciale aux interfaces eau/hexane <sup>[95],[98]</sup> et eau/heptane <sup>[95]</sup> sont égales à 51mN/m <sup>[95],[98],[99]</sup> et 49,2mN/m <sup>[95]</sup>, respectivement. La mesure de la tension interfaciale de ces systèmes au préalable permet de mieux observer les variations de tension interfaciale due à l'introduction de tensioactifs dans l'eau.

L'adsorption d'un surfactant anionique, le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et d'un surfactant cationique, le dodécyl triméthyl ammonium bromide est étudiée par goutte pendante à l'interface eau/hexane et est comparée avec les résultats obtenus pour une interface eau/air <sup>[96]</sup>. La tension interfaciale du surfactant cationique est légèrement plus basse et décroît plus rapidement que celle du tensioactif anionique à l'interface eau/hexane. Ceci peut être expliqué par la plus grande affinité du surfactant cationique pour le solvant apolaire du fait du nombre de groupements méthyle plus important que dans le surfactant anionique SDS. D'autre part, la différence de pente et la diminution de la tension de surface qui apparaît dès les très faibles concentrations pour l'interface eau/hexane, indiquent une plus grande activité des surfactants à l'interface eau/hexane qu'à l'interface eau/air. L'affinité des tensioactifs avec l'hexane tend à induire une conformation des chaînes hydrocarbonées étirées dans le solvant apolaire qui se traduit par un abaissement constant de la tension interfaciale avec la concentration de surfactant croissante. Les mêmes tendances et valeurs de tensions interfaciales avec le surfactant anionique SDS aux interfaces eau/hexane et eau/air sont observées par Krägel <sup>[100]</sup>.

### *IV.2.4. Surfactants à base de PEG*

Plusieurs études ont montré que l'adsorption des surfactants contenant du PEG dépend fortement de la longueur de ce bloc. A l'interface eau/hexane, l'adsorption du tribloc PEO-b-PPO-PEO P9400 contenant 40% en masse de PEO a été étudiée par mesure de goutte pendante <sup>[99]</sup>. La variation de la tension interfaciale en fonction du temps d'un tribloc PEO-PPO-PEO pour différentes concentrations est donnée sur la Figure 22.

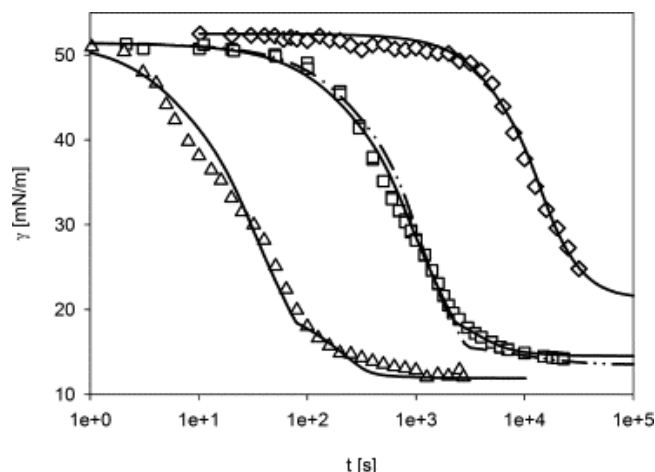


Fig.22 Tension interfaciale du tribloc PEO-PPO-PEO P9400 à l'interface eau/hexane pour des concentrations de 0,1 (◇), 1 (□) et 10 mg/l (Δ) <sup>[99]</sup>.

Pour de faibles concentrations, le triblocs migre rapidement à la surface et abaisse la tension de surface du fait de l'affinité du long bloc de PPO avec le solvant apolaire ( $\gamma=12$  mN/m). Cependant, pour des concentrations plus importantes, la tension interfaciale est moins importante ( $\gamma=22$  mN/m), ce qui peut traduire une adsorption du triblocs en plusieurs étapes. L'adsorption dépend alors également des interactions entre chaînes PEO plus nombreuses, les chaînes PEO limitant les interactions avec le solvant apolaire.

L'influence des chaînes de PEO sur l'adsorption de surfactant est également mise en évidence à l'interface eau/air pour un surfactant contenant des chaînes oxyéthylénées de différents ratios :  $C_{10}EO_6$  et  $C_{10}EO_{14}$  <sup>[63]</sup>. Les mesures de tension de surface par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air révèlent que des chaînes de PEO plus longues ont une activité en surface plus importante même pour de très faibles concentrations en surfactant dans la solution. Cependant, pour des concentrations très importantes, la tension de surface est moins élevée pour le surfactant contenant des chaînes de PEO plus longues à cause de leur hydrophilicité et des interactions favorisées avec les molécules d'eau plutôt qu'avec l'air.

Ces effets peuvent être expliqués par l'étude de Gilanyi sur la tension de surface du PEO de masses molaires variant de 200 g.mol<sup>-1</sup> à 35 000 g.mol<sup>-1</sup> à l'interface eau/air <sup>[101]</sup>. Dans cette étude, des chaînes de PEO (de masses inférieures à 1000 g.mol<sup>-1</sup>) dans l'eau se comportent comme des surfactants, en abaissant la tension de surface. La Figure 23 révèle que le PEO migre à l'interface eau/air et cette activité de surface augmente avec la masse moléculaire croissante. L'évolution de la tension de surface en fonction du logarithme de la concentration est similaire entre surfactants, tandis qu'elle varie selon une loi de puissance pour des masses plus grandes. Ce comportement est caractéristique d'une saturation de la

surface très rapide, la tension de surface étant alors complètement indépendante de la masse molaire du polymère.

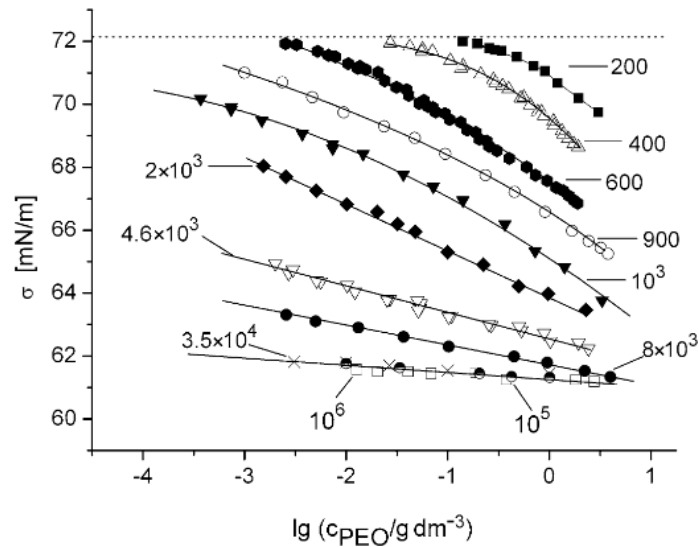


Fig. 23 Tension de surface en fonction de la concentration en PEO à l'interface eau/air pour différentes masses molaires <sup>[101]</sup>.

La Figure 24 présente les isothermes d'adsorption de PEO de différentes masses molaires en fonction de la concentration. La saturation de la surface apparaît nettement plus tard pour les petites chaînes montrant ainsi que les forces d'adsorption sont plus importantes avec la longueur des chaînes PEO. Ainsi, des différences d'adsorption entre les chaînes courtes et longues de PEO sont observées en fonction de la taille des macromolécules. Les courbes de tension de surface en fonction de la concentration pour le PEO sont plutôt linéaires <sup>[102]</sup>. Tandis qu'un maximum suivi d'une chute puis d'un pallier est observé dans d'autres études sur le PEO <sup>[1]</sup>.

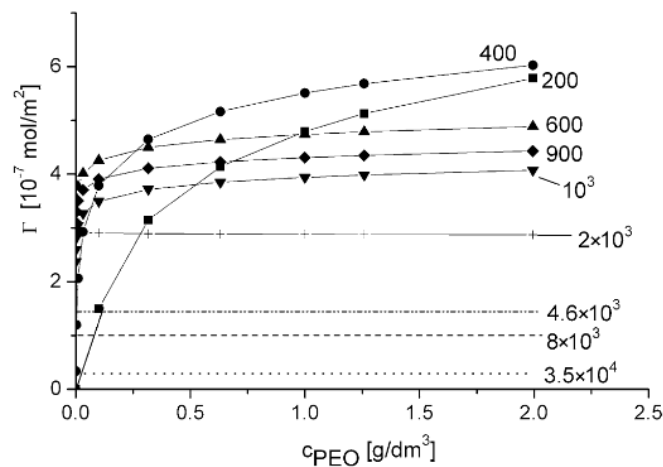


Fig. 24 Isothermes d'adsorption en fonction de la concentration en PEO à l'interface eau/air pour différentes masses molaires <sup>[101]</sup>.



Le saut observé pour de faibles concentrations est souvent discuté quant à sa signification physique <sup>[103]</sup>. D'un point de vue thermodynamique, l'excès de molécules apparaissant à la surface devrait se traduire par une augmentation de la tension de surface lorsque la concentration augmente. Cette anomalie, observée pour de faibles concentrations, pourrait être expliquée par la formation d'agrégats de petites chaînes adsorbées en surface, qui donne des valeurs plus élevées qu'au temps d'équilibre. Une diminution lente de la tension de surface, même pour des concentrations élevées, est caractéristique de modifications importantes dans la conformation du PEO. Ceci induit que la modification de la tension de surface n'est pas uniquement due à la diffusion des chaînes à la surface mais également à la conformation après adsorption <sup>[101]</sup>.

### IV.3. Micellisation

#### *IV.3.1. Système micellaire*

Dans un solvant sélectif, à faible concentration et pour une température donnée, les copolymères à blocs se dissolvent sous forme d'unimères. Lorsque la concentration augmente, les copolymères s'auto-organisent sous forme de micelles. Cette concentration particulière au-delà de laquelle se forment des structures organisées est appelée concentration micellaire critique <sup>[104]</sup>. Un système micellaire est alors caractérisé par <sup>[4]</sup>:

- un équilibre entre unimères et micelles
- une concentration micellaire critique (CMC)
- une morphologie
- une masse moléculaire
- un nombre d'associations ou d'agrégations déduit à partir de la masse molaire de la micelle et comparé à la masse molaire d'un unimère
- un rayon de giration
- un rayon hydrodynamique
- un rapport entre les rayons hydrodynamique et de giration, représentatif de la forme de la micelle

La concentration micellaire critique peut être déterminée en traçant la courbe de la tension de surface en fonction de la concentration obtenue par mesure de goutte pendante. La Figure 25 représente la courbe de la tension de surface en fonction de la concentration dans l'eau pour un surfactant non-ionique, plutôt hydrophile, commercialisé sous le nom de Abil WEO9 et étudié par Baquerizo <sup>[105]</sup>. Ce surfactant est non-ionique comme les copolymères à

blocs PE-b-PEG et comporte un bloc majoritaire de même nature que le bloc PEG (hydrophile).

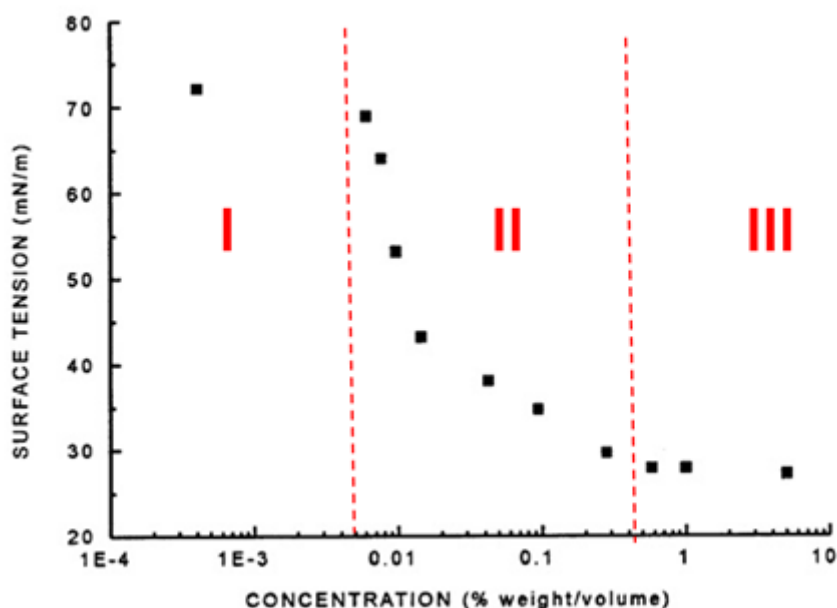


Fig.25 Tension de surface en fonction de la concentration pour le surfactant Abil WE09 <sup>[105]</sup>.

Trois zones sont distinguées sur la Figure 7 :

- I) La tension de surface est élevée et très proche de celle du solvant
- II) La seconde zone présente une décroissance rapide de la tension de surface caractéristique de l'adsorption des molécules en surface. La pente de la courbe est caractéristique du nombre de molécules adsorbées et de la nature (hydrophilicité) du surfactant. Plus la pente est élevée, plus le surfactant est hydrophile.
- III) La dernière zone représente une tension interfaciale à nouveau constante indiquant une saturation de la surface en unimères et la formation de micelles à partir des molécules non adsorbées.

La Figure 26 représente la courbe de la tension de surface en fonction de la concentration d'un surfactant non-ionique, plutôt hydrophobe, commercialisé sous le nom de Dow-Corning Q2-5200 et étudié par Baquerizo <sup>[105]</sup>.

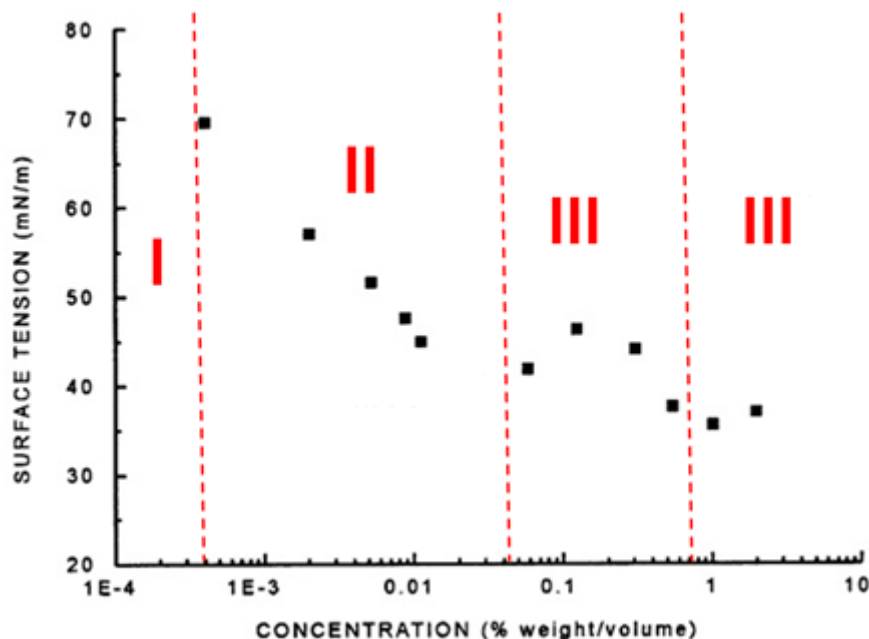


Fig.26 Tension de surface en fonction de la concentration pour le surfactant Dow-Corning Q2-5200 <sup>[105]</sup>.

En comparant ces deux surfactants dont l'un est plus hydrophobe que l'autre, il apparaît que les 3 zones caractéristiques de la micellisation observées en Figure 25 ne sont plus aussi bien définies sur la Figure 26. Baquerizo <sup>[105]</sup> constate que, pour un surfactant hydrophobe, les premières et secondes zones sont moins bien définies que pour un surfactant plus hydrophile. Ceci peut être expliqué par la plus ou moins bonne solubilité du surfactant dans l'eau. Les variations de la tension de surface pour des concentrations élevées peuvent également traduire une mauvaise solubilité ou la présence d'agrégats en surface. Ce phénomène d'agrégation est également observé par Chakraborty <sup>[1]</sup> où des surfactants avec des chaînes carbonées contenant plus de 18 atomes de carbone induisent une séparation de phases des molécules amphiphiles suivie de la formation d'un film de Langmuir.

#### IV.3.2. Préparation de systèmes micellaires

Les systèmes micellaires de copolymère à blocs sont généralement préparés de deux manières différentes <sup>[4]</sup>:

- 1) La première consiste à dissoudre le copolymère dans un solvant commun aux deux blocs, puis de varier la composition du mélange de solvant ou la température du système afin d'obtenir des micelles dans la solution. Une possibilité très utilisée est alors la technique de la dialyse. Le solvant commun est alors progressivement remplacé par un solvant sélectif d'un des deux blocs.

- 2) La deuxième consiste à dissoudre le copolymère directement dans un solvant sélectif et à appliquer un traitement thermique ou à ultrasons pour favoriser la dissolution du copolymère avant son auto-association.

Ces deux techniques présentent des inconvénients : la dialyse n'empêche pas la formation de gels et la dissolution dans un solvant sélectif d'un bloc ne permet pas d'obtenir une dissolution complète. La technique à adopter est alors propre au système étudié. Par exemple, le traitement par ultrasons est fortement déconseillé pour des copolymères contenant un bloc de PEG. En effet, Hurtrez <sup>[106]</sup> a démontré que pour des diblocs PS-PEO et les triblocs PEO-b-PS-b-PEO, le traitement ultrasonique mène à une dégradation des chaînes.

### *IV.3.3. Techniques de caractérisation*

Une large variété de techniques analytiques est disponible pour caractériser les systèmes micellaires. Ces techniques sont listées de façon non exhaustive dans le Tableau II.

Techniques	Propriétés du système micellaire
<b>TEM</b>	Forme, taille
<b>SANS, SAXS</b>	Masse molaire, rayon de giration
<b>DLS</b>	Rayon hydrodynamique
<b>SEC</b>	Masse molaire, rayon de giration
<b>RMN</b>	Dynamique des chaînes
<b>Viscosimétrie</b>	Rayon hydrodynamique, viscosité
<b>Fluorescence</b>	CMC, dynamique des chaînes
<b>AFM</b>	Forme, taille
<b>Goutte pendante</b>	CMC
<b>Conductivité</b>	CMC

Tableau VI. Techniques de caractérisation des systèmes micellaires et propriétés étudiées.

Presque toutes les propriétés des solutions de copolymères à blocs amphiphiles présentent une dépendance à la concentration et une discontinuité près de la concentration micellaire critique, caractéristique de l'auto-association des copolymères en solution <sup>[1]</sup>. Par exemple, pour des tensioactifs ioniques il est possible de mesurer la conductivité des solutions tensioactives qui est contrôlée par la concentration de contre-ions. Pour des concentrations faibles, la conductivité augmente avec la concentration croissante. Au-delà d'une certaine concentration, la conductivité diminue et est caractéristique de l'organisation des tensioactifs dans la solution. Lorsque les tensioactifs sont dissous en solution ils s'adsorbent à la surface et font baisser la tension de surface du liquide. Lorsque la surface est saturée de molécules

amphiphiles, et que la concentration continue à augmenter on observe une stabilisation de la tension de surface. La concentration pour laquelle la tension de surface se stabilise est caractéristique de la formation de micelles. Le passage de molécules amphiphiles isolées sous formes d'unimères dans l'eau, à des associations structurées peut être mis en évidence par la mesure de la taille des particules par diffusion de la lumière. Pour de faibles concentrations, on retrouve la taille de particules représentative du rayon hydrodynamique d'unimères. Au-delà d'une certaine concentration on observe des particules plus grosses caractéristiques de l'association des chaînes entre elles.

### *IV.3.4. Morphologie des micelles*

La forme et la structure des micelles de copolymères à bloc amphiphiles en solution sont gouvernées par plusieurs forces <sup>[107]</sup>:

- la tension interfaciale entre le bloc situé au cœur des micelles et le solvant : qui tend soit à orienter, à confiner ou à étendre les chaînes.
- la tension interfaciale entre le bloc formant la couronne et le solvant.
- les forces d'attraction entre chaînes du même type.
- les forces de répulsion entre chaînes de blocs différents.

Pour des copolymères linéaires à blocs, plusieurs modèles de micelles ont été imaginés <sup>[2]</sup> afin de représenter l'organisation en solution aqueuse des molécules amphiphiles (voir Figure 27):

- 1) La micelle de Hartley (1935) : suppose que les chaînes hydrocarbonées forment une goutte liquide, les groupes polaires étant répartis à la surface de cette goutte.
- 2) La micelle de McBain (1950) : la micelle est un disque dont les groupes polaires sont situés sur les faces et les chaînes hydrocarbonées sont normales aux faces.
- 3) La micelle de Fromherz (1981) : les molécules sont perpendiculaires les unes aux autres formant un cube dont la surface regroupe les têtes polaires, le centre regroupant des chaînes hydrocarbonées dans une configuration rigide.

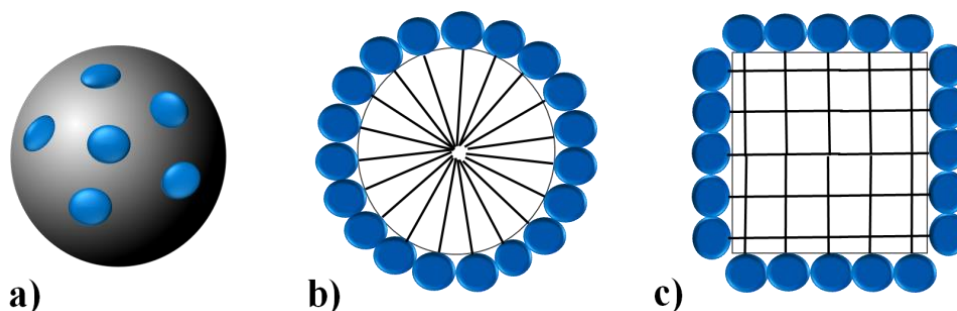


Fig.27 Représentation schématique des premiers modèles de micelles selon a) Hartley, b) McBain et c) Fromherz

La forme sphérique des micelles dans le cas de diblocs en solution aqueuse, a été observée dès le début des années 80. Ces micelles sphériques sont constituées d'une couronne regroupant les têtes polaires et d'un cœur hydrophobe. Ce modèle théorique est souvent discuté et il a été démontré par des études RMN et de fluorescence, que le cœur hydrophobe pouvait contenir de l'eau <sup>[108-109]</sup> et que plus la concentration en dibloc est élevée moins il y a d'eau dans le cœur <sup>[24]</sup>. Des micelles sphériques sont d'abord observées pour des copolymères PS-b-PI <sup>[110]</sup>, puis plus récemment par Tuzar <sup>[111]</sup> lors de l'étude de la vitesse de sédimentation du triblocs PS-b-PB-b-PS par microscopie électronique en transmission. La micellisation sphérique de copolymères à blocs est également confirmée par Liaw <sup>[110]</sup> pour un dibloc PEO-b-PBLA par microscopie à force atomique et par diffusion dynamique de la lumière.

La forme sphérique de micelles a également été démontrée dans le cas de copolymères dissous dans des solvants apolaires. Les copolymères peuvent alors former des micelles inverses dans un solvant organique avec le bloc polaire insoluble formant le noyau, et le bloc hydrophobe formant la couronne qui s'étire dans le solvant. Des films de PS-b-P4VP <sup>[79]</sup> déposés sur des wafers de Si à partir de copolymère dissout dans le toluène ont été observés par AFM et par TEM. Zhu <sup>[112]</sup> observa également des structures très bien organisées pour des copolymères PS-b-PEO dans le toluène.

En fonction de la structure du copolymère (masse molaire, ratio des blocs ou concentration du copolymère) <sup>[79],[104]</sup> ou des conditions physico-chimiques du système (température, présence d'électrolytes, conditions d'évaporation du solvant sur un substrat) <sup>[1]</sup>, les micelles peuvent être cylindriques, en vers, cylindriques en double couche ou en disque (voir Figure 28).

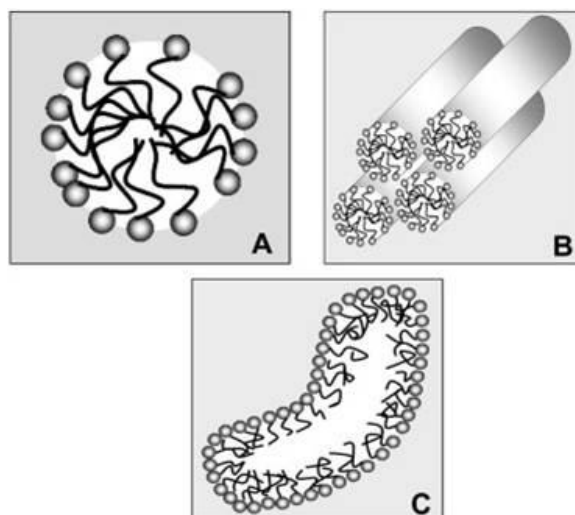


Fig.28 Représentation schématique de micelles dans l'eau a) sphérique et b) cylindrique et c) en vers <sup>[1]</sup>.

C'est le cas par exemple des micelles de PS-*b*-P4VP <sup>[79]</sup> ou de PEO-*b*-PPO-*b*-PEO <sup>[104]</sup>, qui passent d'une morphologie sphérique à une morphologie cylindrique ou hexagonale avec la concentration croissante de copolymère en solution. D'autres morphologies de micelles comme les oignons 3 couches de PS-*b*-PVPV et PVP-*b*-PEO <sup>[20]</sup> sont observées par DLS et par AFM une fois déposées sur un substrat, ou des vésicules de PLA-*b*-PB <sup>[107]</sup> sont observées par AFM et microscopie à fluorescence à partir de solutions aqueuses.

Les tailles des micelles correspondent en général à la longueur d'une molécule amphiphile et la distribution de ces tailles en solution est plutôt étroite. L'ordre de grandeur des micelles s'étend de 10 nm à 100 nm <sup>[110][79]</sup>. Des micelles de PEO-*b*-PBLA ont été caractérisées par AFM et DLS et des tailles variant de 50 nm à 80 nm ont été mises en évidence. Des micelles de PVP-*b*-PEO, plus petites, d'environ 30 nm, présentant une dispersité importante (1,91) sont répertoriées dans les études de Matejicek <sup>[20]</sup>, ainsi que des agrégats de micelles de tailles plus grandes pour une concentration élevée.

#### *IV.3.5. Adsorption de systèmes micellaires*

Les copolymères à blocs en solution sont capables de s'adsorber une fois déposés sur un substrat en adoptant différentes conformations et morphologies. Lorsque des systèmes micellaires de copolymères à blocs sont déposés sur un substrat, des interactions physiques sont mises en jeu et dépendent de la sélectivité du solvant pour chaque bloc et de la nature du substrat.

Dans un système micellaire où seul le bloc non soluble avec le solvant a une affinité avec le substrat, le copolymère est adsorbé à la surface, sous forme d'unimères en-dessous de la CMC et sous forme de micelles et d'unimères au-delà de la CMC <sup>[4]</sup>. Munch <sup>[113]</sup> démontra pour une adsorption de PS-b-P2VP sur un substrat argenté, et Xu pour des interactions entre unimères de PS et copolymère PS-b-PEO <sup>[114]</sup>, que les premiers phénomènes mis en jeu sont une rapide adsorption des micelles suivi d'un réarrangement à la surface. Le recouvrement par des unimères se fait dans un deuxième temps et est caractéristique d'un recouvrement homogène de la surface.

Dans un système micellaire où seul le bloc soluble a une affinité avec le substrat, les micelles formées en solution au-delà de la CMC sont adsorbées sur le substrat en formant une couche micellaire. Dans le cas de micelles contenant un cœur amorphe, il est même possible d'observer des multi-couches de micelles recouvrant la surface <sup>[4]</sup>. Une réorganisation des structures adsorbées, généralement due à l'évaporation du solvant, peut également intervenir dans un second temps <sup>[115]</sup>.

#### IV.4. Viscoélasticité interfaciale

Lorsque des molécules amphiphiles sont en solution, des couches de surfactant peuvent être obtenues par adsorption des molécules à la surface <sup>[116]</sup>. Aux interfaces air/liquide ou liquide/liquide, la tension de surface n'est pas toujours suffisante pour décrire les propriétés de l'interface. En effet, il a été montré que l'élasticité de surface a une influence directe sur la stabilité des mousses et émulsions <sup>[117-118]</sup>. Des paramètres viscoélastiques dynamiques peuvent alors être utilisés pour décrire les propriétés rhéologiques aux interfaces. Les premières études de rhéologie interfaciale sont relatées par Marangoni <sup>[119]</sup> en 1872 qui montra que les forces élastiques en surface peuvent décélérer le mouvement d'une aiguille flottant sur une surface liquide recouverte par une couche de surfactant adsorbée. Levich <sup>[120]</sup> étudia ce phénomène 70 ans plus tard en donnant une première notion d'élasticité de surface, suivi par Van Voorst Vader <sup>[121]</sup> et Lucassen <sup>[122]</sup> dans les années soixante. L'étude de la rhéologie interfaciale s'est depuis révélée être une technique adaptée pour mieux comprendre les phénomènes intervenant aux interfaces liquide/gaz et liquide/liquide <sup>[123]</sup>.

La viscoélasticité de couches adsorbées joue un rôle important dans plusieurs applications: aérosols <sup>[116]</sup>, revêtements <sup>[63],[116]</sup>, mouillage/démouillage <sup>[116]</sup>, stabilité des mousses <sup>[100,116,118,121,123]</sup>, émulsification <sup>[116-117],[123]</sup>, extraction liquide-liquide <sup>[116]</sup>, coalescence de goutte <sup>[123]</sup> ou stabilité de films polymères <sup>[123]</sup>. Des études de rhéologie



interfaciale de solutions contenant des homopolymères linéaires <sup>[124]</sup>, non-ioniques <sup>[125]</sup>, des copolymères à blocs <sup>[126]</sup> ou de polyélectrolytes <sup>[116],[127-128]</sup> sont souvent menées afin de mieux comprendre le rôle de ces propriétés rhéologiques sur les applications des surfactants.

Les propriétés viscoélastiques de solutions de molécules amphiphiles permettent d'accéder aux mécanismes d'adsorption, tels que la diffusion, l'orientation moléculaire ou l'agrégation en surface, qui dépendent de la nature du surfactant, de la pression de surface, de la concentration de la solution ou encore de la fréquence des perturbations appliquées au système <sup>[129-130]</sup>. Le phénomène de relaxation de couches de surfactants reflète l'organisation et la structure des couches adsorbées <sup>[123]</sup> aux interfaces. L'élasticité en surface est en effet très sensible aux conformations des macromolécules <sup>[94]</sup> et peut également être utilisée pour étudier les mécanismes d'adsorption et de formation d'agrégats aux interfaces. Ainsi, le lien existant entre les propriétés dynamiques et les mécanismes d'adsorption font de la rhéologie interfaciale un outil unique pour accéder à la cinétique, à la diffusion et à la conformation des couches de molécules amphiphiles.

### *IV.4.1. Techniques de caractérisation*

Plusieurs techniques permettent de mesurer les propriétés rhéologiques en surface <sup>[123]</sup> comme la balance de Langmuir, l'anneau élastique, les méthodes de gouttes et de bulles ou encore les ondes de surface. Parmi ces techniques, une des plus utilisées est la méthode de la goutte oscillante <sup>[123],[130-131]</sup>. Les premiers qui ont proposé la goutte oscillante comme méthode d'analyse des propriétés viscoélastiques sont Kretschmar et Luckenheimer en 1970 <sup>[132]</sup>. Soumise aux forces de gravité, une goutte prend une forme qui minimise l'énergie totale du système. Cette forme est définie par une combinaison des effets de gravité et de la tension de surface. La tension de surface tend à rendre la goutte sphérique tandis que la gravité tend à l'allonger verticalement. Lorsque le volume de la goutte est soumis à une contrainte mécanique sinusoïdale (fréquence et amplitude contrôlées), il en résulte une variation sinusoïdale de la tension de surface qui permet de remonter aux propriétés viscoélastiques de l'interface à partir de la forme de la goutte lors des sollicitations mécaniques.

Bien que des gammes de fréquence d'oscillation très larges aient été utilisées, les études de rhéologie interfaciale par goutte oscillante se font majoritairement pour des faibles fréquences, inférieures à 1 Hz <sup>[96],[137]</sup>. Ceci s'explique par le fait que pour les très hautes fréquences, les polymères se comportent comme des monocouches insolubles qui sont caractéristiques des interactions entre macromolécules et non plus des phénomènes

d'adsorption en surface. Pour des fréquences supérieures à 1Hz, les interfaces ne peuvent plus être décrites par une équation de Young-Laplace <sup>[96]</sup>.

### *IV.4.2. Couches adsorbées de surfactant*

Des mélanges de protéines/surfactant <sup>[96],[100]</sup>, de surfactants à base de PEO <sup>[121]</sup> ou encore de triblocs PEO-PPO-PEO <sup>[118],[133]</sup> aux interfaces eau/air ou eau/hexane ont été caractérisés par goutte oscillante pour mettre en évidence le comportement des surfactants adsorbés à la surface d'une goutte et leur influence sur les propriétés rhéologiques d'interfaces. L'élasticité de surface d'une goutte d'eau dans l'air a été souvent étudiée par goutte oscillante <sup>[63],[100]</sup> afin de mettre en évidence la contribution des molécules amphiphiles sur la dynamique de surface. Le module élastique  $E'$  du système eau/air varie entre 0,5 mN/m et 50 mN/m pour des fréquences variant entre 0,1 Hz et 10 Hz respectivement <sup>[136]</sup>.

Des études par la méthode de la goutte oscillante ont été effectuées pour des monocouches de polyélectrolytes par Langevin <sup>[116]</sup> et pour un mélange de protéines avec un surfactant anionique, le SDS, par Krägel <sup>[100]</sup> afin d'accéder aux propriétés viscoélastiques de l'interface. Ces deux études ont démontré que le module élastique et le module visqueux diminuent à l'interface eau/air avec la concentration de surfactant croissante dans la solution, ces effets s'expliquent notamment par les interactions entre macromolécules favorisées au détriment des interactions des chaînes avec la surface lorsque la concentration en surfactant augmente.

### *IV.4.3. Interface eau/air*

Les études expérimentales menées par Liggieri <sup>[123]</sup> sur les propriétés rhéologiques de surfactants dans le but d'étudier les mécanismes d'adsorption à l'interface eau/air concernent des polyoxyéthylène glycol alkyl ether de composition variable: C<sub>10</sub>EO<sub>5</sub> et C<sub>10</sub>EO<sub>8</sub>. Le surfactant C<sub>10</sub>EO<sub>4</sub> a été étudié par Ravera <sup>[138]</sup> pour différentes concentrations et fréquences et les résultats montrent les mêmes tendances que dans l'étude de Liggieri. Les courbes représentant le module élastique en fonction de la fréquence à l'interface eau/air pour différentes concentrations sont présentées en Figure 29. Les Polyoxyéthylène glycol alkyl ether sont caractérisés par une solubilité variable dans l'eau en fonction de la longueur des chaînes hydrophiles et hydrophobes. La structure des couches adsorbées de ces surfactants dépend particulièrement de la longueur de la chaîne oxyéthylénée ainsi que de la concentration. A l'interface eau/air, plus les chaînes oxyéthylénées sont longues, plus le système est énergétiquement favorable à leur diffusion et à leur orientation parallèle à

l'interface. La concentration croissante de  $C_{10}EO_4$  dans la solution est caractérisée par un module élastique plus important du fait de l'adsorption en surface des molécules tensioactives.

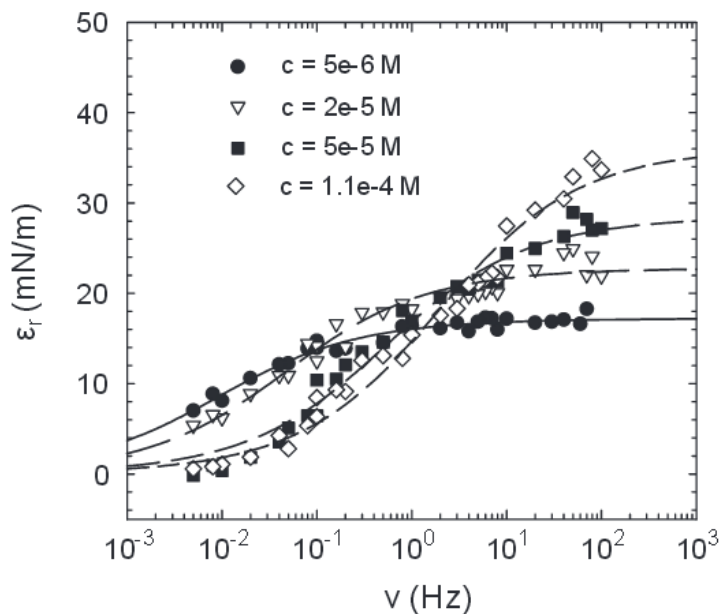


Fig.29 Partie réelle de l'élasticité dynamique de surface à l'interface eau/air pour  $C_{10}EO_4$  en fonction de la fréquence <sup>[138]</sup>.

A partir des mesures viscoélastiques il a été alors possible de mettre en évidence plusieurs étapes dans l'adsorption de ces molécules à l'interface eau/air, caractérisées par différentes orientations. Une élasticité importante est caractéristique de l'adsorption des molécules et de la formation d'aggrégats. Une élasticité moins importante peut indiquer un réarrangement des molécules à l'interface comme un repliement de chaînes ou des interactions chaînes-chaînes prédominantes sur la diffusion des molécules à l'interface. Des études de rhéologie interfaciale de sulphonates <sup>[139]</sup> par goutte oscillante à faible fréquence (0,1 Hz) ont montré que les modules viscoélastiques sont fortement dépendants de la structure moléculaire et que les maxima observés dans les courbes des modules en fonction du temps peuvent être attribués à un changement de conformation du surfactant suivi d'un réarrangement de la couche adsorbée. Bien que les modèles d'adsorption de surfactants à l'interface eau/air suggèrent que les unimères diffusent vers la surface et s'associent en micelles dans le volume de la solution, Colegate et Bain <sup>[141]</sup> ont observé un phénomène de diffusion supplémentaire. Ils ont étudié l'adsorption de solutions micellaires de  $C_{14}EO_8$  et ont montré qu'il y a non seulement diffusion des unimères à l'interface eau/air, mais également adsorption des micelles formées à l'interface.

L'influence de la concentration sur le comportement viscoélastique de la couche de surfactant adsorbée à l'interface eau/air est étudié par Koelsch <sup>[140]</sup>. La couche d'adsorption du surfactant cationique 1-dodecyl-4-diméthylaminopyridinium bromide passe d'un comportement élastique à un comportement visqueux en augmentant la concentration. Ce phénomène peut notamment être expliqué par des interactions entre chaînes plus importantes favorisant un état ordonné du polymère.

Ces différentes études à l'interface eau/air montrent que les propriétés rhéologiques interfaciales des surfactants sont complexes et dépendent fortement de la nature, de la concentration et de la composition du surfactant.

#### *IV.4.4. Interface eau/liquide*

Les adsorptions de surfactants aux interfaces eau/air et eau/hexane sont différentes <sup>[96]</sup>. Des analyses par la méthode de la goutte oscillante sont effectuées à l'interface eau/hexane pour des mélanges protéine/surfactant par Krägel <sup>[100]</sup> et Kotsmar <sup>[96]</sup> qui ont montré que les parties hydrophobes du surfactant ainsi que les protéines migrent en surface pour une concentration croissante en surfactant. Les molécules tensioactives tendent à migrer vers l'interface en raison de l'affinité des chaînes hydrophobes avec la phase apolaire hexane. Cependant l'adsorption peut être limitée par les interactions entre chaînes carbonées au détriment de l'interface. La rhéologie interfaciale d'un surfactant non-ionique, soluble dans l'huile, et utilisé pour la stabilisation d'émulsion est étudiée par goutte oscillante <sup>[134]</sup>. L'étude a montré une corrélation entre la stabilité de l'émulsion et la limite d'élasticité atteinte pour de très hautes fréquences. Il est également indiqué que la viscoélasticité joue un rôle important dans la prévention de la coalescence de gouttes durant l'émulsification. La même observation sur la limite d'élasticité est faite pour d'autres types de surfactants non ioniques.

#### *IV.4.5. Surfactants à base de PEG*

Plusieurs surfactants à base de PEG sont étudiés par la méthode de la goutte oscillante dans la littérature et quelques unes de ces études sont détaillées ci-dessous afin de mieux comprendre l'influence des chaînes de PEG dans la rhéologie de couches adsorbées. L'influence des chaînes de PEO sur l'adsorption à l'interface eau/air est décrite par Ramirez <sup>[20]</sup> qui montre qu'une interface viscoélastique est créée par le surfactant. Un nombre croissant de motifs éthylène oxide mène à une élasticité plus importante à l'interface.

La conformation et les propriétés rhéologiques de trois triblocs non-ioniques PEO-PPO-PEO de différentes masses molaires et ratio PEO/PPO sont étudiés à l'interface eau-hexane par la méthode de la goutte oscillante <sup>[133]</sup>. Dans cette étude plusieurs paramètres influençant l'élasticité des triblocs adsorbés P9400 (riche en PPO), L64 (riche en PPO) et F68 (riche en PEO) sont mis en évidence. Les changements de structure de la surface où est adsorbée une couche de surfactant mènent à des modifications significatives de la viscoélasticité de l'interface. L'évolution de l'élasticité suit la même tendance pour tous les triblocs en fonction du temps. Pour de faibles concentrations l'élasticité augmente atteignant un maximum autour de 25 mN/m, une conformation des chaînes étirée en 2D est démontrée. Le module visqueux reste lui très proche de 0. Pour des concentrations supérieures à 2 ppm, le module visqueux est supérieur à 0 (autour de 4 mN/m). Des maxima et minima au niveau des modules viscoélastiques sont ensuite observés dans les courbes, interprétés comme des modifications de conformations. Les minima en élasticité sont représentatifs de la mobilité des blocs hydrophobes en surface des triblocs.

Les copolymères avec des masses plus élevées mettent plus de temps à s'adsorber et à se réarranger à l'interface en raison de leur entropie de conformation plus importante. Les chaînes de PPO pourraient même être partiellement immergées dans l'hexane et l'eau simultanément, du fait de la forte affinité du bloc PPO avec l'hexane. L'élasticité de la surface dépend fortement du nombre d'unités PEO des copolymères pour les interfaces eau/air <sup>[63]</sup> ou eau/hexane <sup>[133]</sup>.

Le module élastique est également très dépendant de la fréquence. Pour 0,1Hz, un module élastique  $E'$  est mesuré à 17 mN/m pour un tribloc très hydrophobe et 11 mN/m pour un tribloc plutôt hydrophile.  $E''$  ne semble pas dépendre de la fréquence.

Le processus d'adsorption des copolymères PEO-PPO-PEO peut être décrit en plusieurs phases selon Ramirez <sup>[133]</sup> comme présenté dans son modèle schématique d'adsorption (voir Figure 30):

- I. Dans l'eau, les blocs PPO et PEO sont dans une conformation bidimensionnelle de chaînes étirées. Les chaînes sont beaucoup plus étirées pour le tribloc riche en PEO à cause de son affinité avec l'eau.
- II. Les chaînes de PEO commencent à s'étirer dans l'eau ce qui explique la baisse de l'élasticité de surface. Plus le nombre d'unités PEO est important, plus les couches sont désorganisées et moins la surface est élastique.

- III. Le tribloc forme une conformation 3D en “champignons” compactée en surface et augmente l'élasticité de la surface.
- IV. Pour les triblocs très hydrophobes, l'élasticité décroît à nouveau du fait d'une moins bonne organisation en surface. Les chaînes de PPO sont dans la phase hexane et désorganisent les blocs PEO au voisinage de la surface apolaire.

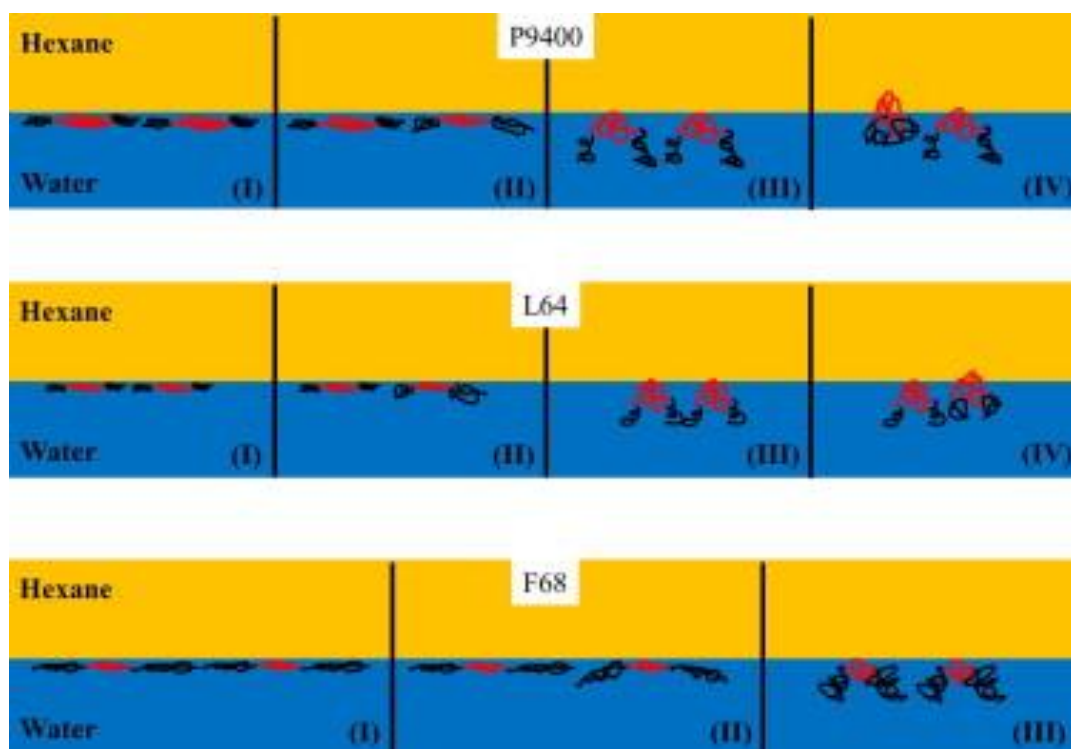


Fig.30 Représentation schématique des différentes conformations des chaînes polymères à l'interface eau/hexane pour différents copolymères PEO-PPO-PEO. Les chaînes rouges correspondent aux blocs PPO, les chaînes noires correspondent aux blocs PEO <sup>[133]</sup>.

Des études de rhéologie interfaciale menées sur des surfactants non-ioniques à base de PEG <sup>[137]</sup> à l'interface eau/hexane ont permis de mettre en évidence la présence d'agrégats en surface de différentes tailles. La concentration croissante de PEO tend à augmenter l'élasticité de surface <sup>[133]</sup>, cependant dans cette étude l'élasticité de surface diminue avec la concentration croissante en PEG. L'hypothèse retenue est que les molécules tensioactives seraient capables de se regrouper en formant un réseau à deux dimensions d'agrégats de large distribution de tailles recouvrant toute la surface. La formation de ces agrégats est caractéristique des molécules de PEG en solution aqueuse. L'élasticité globale en surface reflète ainsi la contribution des molécules adsorbées interagissant avec la surface et la contribution des molécules interagissant entre elles.

Hansen <sup>[131]</sup> observa également que l'équilibre de couches adsorbées de surfactant à base de PEO ne dépend pas uniquement de la diffusion des molécules vers la surface. Il est précisé que plus de 24 heures sont nécessaires pour obtenir l'équilibre à l'interface sous la concentration micellaire critique, d'un surfactant contenant 86% de PEO. Ces temps sont estimés trop longs pour correspondre uniquement à la migration des molécules. Bien que la diffusion intervienne, un encombrement stérique limite le phénomène d'adsorption. Ceci peut être expliqué par des réorientations ou une distribution trop large des masses moléculaires.

Les phénomènes de réorientations sont plus fréquents dans le cas d'un surfactant plutôt hydrophobe, qui montre des conformations beaucoup plus importantes en solution aqueuse qu'un même surfactant dont la longueur du bloc hydrophile est plus importante <sup>[131]</sup>.

### CONCLUSION

Le sujet de notre étude porte sur les propriétés interfaciales de copolymères à blocs amphiphiles Polyéthylène-b-Polyéthylène glycol aux interfaces solides et liquides. La compréhension de l'organisation de ces copolymères aux interfaces représente un enjeu crucial en raison de leurs applications industrielles telles que la stabilisation d'émulsion, la fabrication de nanoparticules ou encore le transport de médicaments dans le corps. Ce chapitre bibliographique a pour objectifs de rassembler des études issues de la littérature proches de la problématique du sujet de thèse et d'identifier les paramètres clés intervenant dans l'organisation des copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG.

De nombreuses études ont montré que la composition du diblocs joue un rôle prépondérant dans l'organisation du copolymère à l'état massique. Du fait de l'immiscibilité entre les blocs, des phénomènes de micro-séparation de phase sont observés. Cette organisation à l'état massique est très différente lorsque le copolymère est adsorbé en film mince sur un substrat, subissant alors un effet de confinement. En effet, l'organisation des copolymères à blocs aux interfaces solides peut être étudiée en déposant des films minces PE-b-PEG sur des substrats. Des études par microscopie ont permis de révéler différentes morphologies associées à des organisations macromoléculaires distinctes. Il est également possible d'obtenir des informations sur l'organisation des couches adsorbées des copolymères aux interfaces liquides en utilisant des techniques de caractérisation comme la méthode de la goutte pendante ou de la goutte oscillante. Les copolymères amphiphiles sont

capables de diffuser aux interfaces et de former des structures plus ou moins bien organisées en fonction de la composition et de la nature du liquide dans lequel le copolymère est dissout.

**Bien que la synthèse des copolymères PE-b-PEG et les propriétés de surfactants à base de PEG soient abondamment détaillés dans la littérature, la caractérisation des propriétés de ces copolymères amphiphiles contenant deux blocs semi-cristallins reste encore extrêmement peu étudiée. L'objectif de cette thèse est donc d'étudier l'organisation de copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG, possédant deux blocs capables de cristalliser, aux interfaces liquides et solides. Le chapitre suivant décrit les matériaux ainsi que les techniques de caractérisation utilisées.**



## REFERENCES

- [1] T. Chakraborty, I. Chakraborty and S. Ghosh, "The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium", *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 2011, pp 265-270.
- [2] B. Cabane and S. Hénon, "Liquides: solutions, dispersions, émulsions, gels", Belin, Paris, 2003.
- [3] P. Alexandridis, B. Lindman, « Applications of block copolymers », *Amphiphilic block copolymers: Self-assembly and applications*, Elsevier, Amsterdam, 2000.
- [4] G. Riess, "Micellization of block copolymers", *Prog. Polym. Sci.*, 28, 2003, pp.1107-1170.
- [5] G. Riess, G. Hurtrez and P. Bahadur, "Block copolymers, 2nd ed", *Encyclopedia of polymer science and engineering* Wiley, New York, 1985.
- [6] A. Boudet, "Voyage au coeur de la matière plastique", CNRS Editions, Paris, 2003.
- [7] F.H. Schacher, P.A. Ruper and I. Manners, "Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications", *Angewandte Chemie*, 51, 2012, pp.7898-7921.
- [8] S.W. Yeh, K.H. Wei, Y.S. Sun, U.S. Jeng and K.S. Liang, "Morphological transformation of PS-b-PEO diblock copolymer by selectively dispersed colloidal Cds quantum dots", *Macromolecules*, 36, 2003, pp.7903-7907.
- [9] T.H. Andersen, S. Tourgaard, N.B. Larsen, K. Almdal and I. Johannsen, "Surface morphology of PS-PDMS diblock copolymer films", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121, 2001, pp.93-110.
- [10] T. Shomi, H. Tsukada, H. Takeshita, K. Takenaka and Y. Tezuka, "Crystallization of semicrystalline block copolymers containing a glassy amorphous component", *Polymer*, 42, 2001, pp.4997-5004.
- [11] F. Zheng, H. Huang, Z. Hu, Y. Chen and T. He, "Crystallization of Weakly Segregated Poly(styrene-*b*- $\epsilon$ -caprolactone) Diblock Copolymer in Thin Films", *Langmuir*, 19, 2003, pp.10100-10108.
- [12] L.Z. Liu and B. Chu, "Crystalline Structure and Morphology of Microphases in Compatible Mixtures of Poly(tetrahydrofuran-methyl methacrylate) Diblock Copolymer and Polytetrahydrofuran", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37, 1999, pp.779-792.
- [13] O. Topel, B.A. Cakir, L. Budama and N. Hoda, "Determination of critical micelle concentration of polybutadiene-block-poly(ethyleneoxide) diblock copolymer by fluorescence spectroscopy and dynamic light scattering", *Journal of Molecular Liquids*, 177, 2013, pp.40-43.
- [14] Y. Min, S. Lee, J.K. Park, K.Y. Cho and S.J. Sung, "Effect of Composition and Synthetic Route on the Microstructure of Biodegradable Diblock Copolymer, Poly( $\epsilon$ -caprolactone-co-L-lactide)-*b*-Poly(ethylene glycol)", *Macromolecular Research*, 16, 2008, pp.231-237.
- [15] W. Qi, P.P. Ghoroghchian, G. Li, D.A. Hammer and M.J. Therien, "Aqueous self-assembly of poly(ethylene oxide)-block-poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PEO-*b*-PCL) copolymers: disparate diblock copolymer compositions give rise to nano- and meso-scale bilayered vesicles", *Nanoscale*, 5, 2013, pp.10908-10915.
- [16] M.W. Matsen and F.S. Bates, "Unifying weak and strong segregation block copolymer theories", *Macromolecules*, 29, 1996, pp.8796-8806.
- [17] A. K. Khandpur, S. Forster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal and K. Mortensen, "Polyisoprene-Polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition", *Macromolecules*, 28, 1995, pp.1091-1374.
- [18] Y. Deng, T. Yu, Y. Wan, Y. Shi, Y. Meng, D. Gu, L. Zhang, Y. Huang, C. Liu, X. Wu, and D. Zhao, « Ordered Mesoporous Silicas and Carbons with Large Accessible Pores Templated from Amphiphilic Diblock Copolymer Poly(ethylene oxide)-*b*-polystyrene », *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 2007, pp 1690-1697.
- [19] M. Niwa, T. Hayashi and N. Higashi, "Surface monolayers of well-defined amphiphilic block copolymer composed of poly(acrylic acid) or poly(oxyethylene) and polystyrene. Interpolymer complexation at the air-water interface", *Langmuir*, 6, 1990, pp 263-268.
- [20] P. Matejicek, M. Stepanek, M. Uchman, K. Prochazka and M. Spirkova, "Atomic force microscopy and light scattering study of onion-type micelles formed by Polystyrene-block-Poly(2-vinylpyridine) and Poly(2-vinylpyridine)-block-Poly(ethylene oxide) copolymers in aqueous solutions", *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 71, 2006, pp.723-738.
- [21] S. Ben-Shabat, N. Kumar and A.J. Domb, "PEG-PLA block copolymer as potential drug carrier: preparation and characterization", *Macromol Biosci*, 6, 2006, pp.1019-1025.
- [22] W. Wang, "The association behavior and rheological properties of PS-*b*-PAA amphiphilic diblock copolymer polyelectrolyte micelles in water", *Acta Polymerica Sinica*, 8, 2008, pp.361-365.

- [23] G. Kwon, S. Suwa, M. Yokoyama, T. Okano, Y. Sakurai and K. Kataoka, "Enhanced tumor accumulation and prolonged circulation times of micelle-forming poly (ethylene oxide-aspartate) block copolymer-adriamycin conjugates », *Journal of Controlled Release*, 29, 1994, pp.17-23.
- [24] G.W. Ehrenstein, "Matériaux polymères: structure, propriétés et applications", Hermès Science Publications, Paris, 2000.
- [25] Q. Guo, "Phase behavior and crystallization in blends of a low molecular weight polyethylene-block-polyethylene oxide diblock copolymer and polyhydroxyether of bisphenol A", *Thermochimica Acta*, 451, 2006, pp.168-173.
- [26] B. Wunderlich and C-M. Cormier, "Heat of fusion of Polyethylene", *Journal of Polymer Science Part A-2*, 05, 1967, pp.987-988.
- [27] F.A. Quinn and L. Mandelkern, "Thermodynamics of crystallization in high polymers: polyethylene", *J am Chem Soc*, 80, 1958, pp.3178-3182.
- [28] L.L. Böhm, F.H. Enderle and M. Fleissner, "Bimodal high density polyethylene resin for film", *Plastic rubber and composites processing ad applications*, 27, 1998, pp.25-29.
- [29] A.J. Peacock, "Handbook of Polyethylene: structure, properties and applications", CRC Press, New-York, 2000.
- [30] J.D. Hoffman and J.I. Lauritzen, "Crystallization of Bulk Polymers With Chain Folding: Theory of Growth of Lamellar Spherulites", *J. Res. Natl. Bur. Stand*, 65A, 1961, pp.297-336.
- [31] E.W. Fawcett, R.O. Gibson, MW. Perrin, J.G. Patton and C.G. Williams, B Patent 471, 590, Sep.6 1937 (1937).
- [32] H. Lee, R.M. Venable, A.D. MacKerell and R.W. Pastor, "Molecular dynamics studies of polyethylene oxide and polyethylene glycol: hydrodynamic radius and shape anisotropy", *Biophysical Journal*, 95, 2008, pp 1590-1599.
- [33] M.W. Kim, "Surface activity and property of polyethyleneoxide (PEO) in water", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 128, 1997, pp 145-154.
- [34] Y. Li, Q. Ma, C. Huang and G. Liu, "Crystallization of Poly (ethylene glycol) in Poly (methyl methacrylate) networks", *Materials Science*, 19, 2013, pp 147-151.
- [35] K. Pielichowski, K. Flejtuch, Differential Scanning Calorimetry Studies on Poly(ethylene glycol) with Different Molecular Weights for Thermal Energy Storage Matrerials, *Polym. Adv. Technol.* 13, 690-696, 2002.
- [36] J.M. Harris, "Introduction to biotechnical and biomedical applications of poly(ethylene glycol)", *Polyethylene Glycol Chemistry, Topics in Applied Chemistry*, 1992, pp.1-14.
- [37] Y. Hu, Y.S. Hu, V.Topolkaraev, A. Hiltner and E. Baer, "Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol)", *Polymer*, 44, 2003, pp.5681-5689.
- [38] C. Bergeron, E. Perrier, A.Potier and G. Delmas, "A study of the deformation, network, and aging of polyethylene oxide films by infrared spectroscopy and calorimetric measurements", *International Journal of Spectroscopy*, 2012, 2011, pp.1-13.
- [39] M.A. Al-Nasassrah, F. Podczeczek and J.M. Newton, "The effect of an increase in chain length on the mechanical properties of polyethylene glycols", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 46, 1998, pp.31-38.
- [40] B. Wunderlich, "Macromolecular physics", Academic press, Vol.3, New-York, 1980.
- [41] X. Li and S-L. Hsu, "An analysis of the crystallization behavior of poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) blends by spectroscopic and calorimetric technique." *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22, 1984, pp.1331-1342.
- [42] S.S. Kim, Y.M. Lee and C.S. Cho, "Semi-interpenetratin polymer networks composed of  $\beta$ -chitin and polyethylene glycol macromer", *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.*, 33, 1995, pp. 2285-2287.
- [43] X. Gu and G. Wang, "Interfacial morphology and friction properties of thin PEO and PEO/PAA blend films", *Applied Surface Science*, 257, 2011, pp.1952-1959.
- [44] A.G.B. Pereira, R.F. Gouveia, G.M. de Carvalho, A.F. Rubira and E.C. Muniz, "Polymer blends based on PEO and starch: miscibility and spherulite growth rate evaluated through DSC and optical microscopy", *Materials Science and Engeneering C*, 29, 2009, pp.499-504.
- [45] S. Zheng, J. Huang, Y.Li and Q. Guo, "A DSC study of miscibility and phase separation in crystalline polymer blends of phenolphthalein poly(ether ether sulfone) and poly(ethylene oxide)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35, 1996, pp.1383-1392.
- [46] I. Harris, J. M., and R. B. Chess, "Effect of pegylation on pharmaceuticals", *Nat. Rev. Drug Discovery*, 2, 2003, pp.214-221.

- [47] J.M. Pean, F. Boury, M.C. Venier-Julienne, P. Menei, J.E. Proust and J.P. Benoit, "Why does PEG 400 co-encapsulation improve NGF stability and release from PLGA biodegradable microspheres?", *Pharmaceutical Research*, 16, 1999, pp.1294-1299.
- [48] P.A. Albertsson, "Partition of cell particles and Macromolecules", 3rd Ed, Wiley, New-York, 1986.
- [49] K.N. Kao, F. Constable, M.R. Michayluck and O.L. Gamborg, Planta, "Plant protoplast fusion and growth of intergeneric hybrid cells", 120, 1974, pp.215-227.
- [50] G.Pontecorvo, "Fusing cultured mammalian cells with Polyethylene glycol" *Somat Cell Genet.*, 1, 1975, pp.397-400.
- [51] A. Buchowski, T. van Es, N.C. Palczuk and F.F. Davis, "Alteration of immunological properties of bovine serum albumin by covalent attachment of Polyethylene glycol", *Journal Biol. Chem.*, 252, 1977, pp.3578-3581.
- [52] Y.Mori, S. Nagoaka, H. Takiuchi, T. Kikuchi, N. Noguchi, H. Tanzawa and Y. Noishiki, "A new antithrombiogenic material with long polyethylene oxide chains", *Trans Am Soc Artif Internal Organs*, 28, 1982, pp.459-46.
- [53] T. Aida and S. Inoue, "Synthesis of propylene oxide-ethylene oxide block copolymers with controlled molecular weight, using metalloporphyrin as a catalyst", *Makromol Chem Rapid Commun*, 1, 1980, pp.677-680.
- [54] Z. Gan,, T.F. Jim, M. Li, Z.Yuer, S. Wang and C. Wu, "Enzymatic biodegradation of PEO-b-caprolactone diblock copolymer and its potential biomedical applications", *Macromolecules*, 32, 1999, pp.590-594.
- [55] M.A. Hillmyer and F.S. Bates, "Synthesis and characterization of model polyalkane-b-PEO block copolymers", *Macromolecules*, 29, 1996, pp.6994-7002.
- [56] S. Förster and E. Krämer, "Synthesis of PB-PEO and PI-PEO block copolymers with alkyllithium initiators and the phosphazene base t-BuP4", *Macromolecules*, 32, 1999, pp.2783-2785.
- [57] Y. Lu, Y. Hu, Z.M. Wang, E. Manias and T.C. Chung, "Synthesis of new amphiphilic diblock copolymers containing poly(ethylene oxide) and polyolefin", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40, 2002, pp.3416-3425.
- [58] Y.Lü, Z. Ma, Y.Hu, G.X. Xu and T.C. Chung, "New synthesis of amphiphilic copolymers PE-g-PEO via esterification", *Chinese Science Bulletin*, 48, 2003, pp.523-525.
- [59] R. Liu,, Z. Yun, L. Wan, J. Wang, D. Yuan, C. Feng, M. Qing, W. Fang and M. Zhu, "Synthesis and Self-Assembly of Amphiphilic Star-Block Copolymers Consisting of Polyethylene and Poly(ethylene glycol) Segments", *Journal of Applied Polymer Science*, 129, 2013, pp.2216-223.
- [60] L. Sun, Y. Liu, L.Zhu, B.S. Hsiao and C.A. Avila-Orta, "Pathway-dependent melting in a low-molecular-weight polyethylene-block-poly(ethylene oxide) diblock copolymer", *Macromolecular Rapid Communication*, 25, 2004, pp.853-857.
- [61] L. Li, J. Yin, G.Costa and P. Stagnaro, "The influence of variant PE-b-PEG segments on physical properties of LLDPE graft copolymers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, 2008, pp.506-515.
- [62] F. Martini, S. Borsacchi, M. Geppi, F. Pilati and M. Toselli, "Structure, dynamics and interactions of complex sol-gel hybrid materials through SSNMR and DSC: Part I, binary systems based on PE-PEG block copolymer, PHS and silica ", *Polymer*, 52, 2011, pp.4536-4544.
- [63] P. Ramirez, L.M Pérez, L.A. Trujillo, M. Ruiz and R. Miller, "Equilibrium and surface rheology of two polyoxyethylene surfactants differing in the number of oxyethylene groups", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 375, 2011, pp.130-135.
- [64] M. Zhang, C.F. Zhang, Z.K. Yao, J.L. Shi, B.K. Zhu and Y.Y. Xu, "Preparation of high density PE/PE-b-PEG copolymer blend porous membranes via thermally induced phase separation process and their properties", *Chinese Journal of Polymer Science*, 28, 2010, pp.337-346.
- [65] I.W. Hamley, C. Castelletto and Z. Yang, "Structure and shear-induced order in blends of a diblock copolymer with the corresponding homopolymers", *Nanostructured Soft Matter*, A.U. Zvelindovsky Editor, Springer, Lancashire, 2007, pp.159-170.
- [66] T. Thurn-Albrecht, "Nanosopic templates from oriented block copolymers films ", *Advanced Materials*, 12, 2000, pp. 787-791.
- [67] W.A. Phillip, B. O'Neill, M. Rodwogin, M.A. Hillmyer and E.L. Cussler, "Self-assembled block copolymer films as water filtration membranes", *Appl. Mater. Interfaces*, 2, 2010, pp. 847-853
- [68] R.A. Segalman, "Block copolymers for organic optoelectronics", *Macromolecules*, 42, 2009, pp. 9205-9216.
- [69] W. Joo, M.S. Park and J.K. Kim, "Block copolymer film with sponge-like nanoporous structure for anti-reflection coating", *Langmuir*, 22, 2006, pp. 7960-7963.

- [70] E.J.W. Crossland, M.Kamperman, M. Nedelcu, C. Ducati, U. Wiesner, D.M- Smilgies, G.E.S. Toombes, M.A. Hillmeyer, S. Ludwigs, U.Steiner and H.J. Snaith, "A bicontinuous double gyroid hybrid solar cell", *Nano Letter*, 9, 2009, pp.2807-2812.
- [71] F.H. Schacher, P.A. Rupar and I. Manners, "Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications", *Angewandte Chemie*, 51, 2012, pp.7898-7921.
- [72] G.E. Stein, E.W. Cochran, K. Katsov, G.H. Fredrickson, E.J. Kramer, X. Li and J. Wang, "Symmetry breaking of in-plane order in confined copolymer mesophases", *Phys Rev Letter*, 98, 2007, pp.158302-306.
- [73] M.J. Fasolka and A.M. Mayes, "Block copolymer thin films: Physics and application", *Annual Review of Materials Research*, 31, 2001, pp.323-355.
- [74] A. Böker, A. H. E. Müller, and G. Krausch, "Nanoscopic surface patterns from functional ABC triblock copolymers", *Macromolecules*, 34, 2001, pp.7477-7488.
- [75] I.W. Hamley, "Introduction to block copolymers", *Developments in block copolymers science and technology*, John Wiley and Sons, 2004, pp.1-29.
- [76] M. Stamm and J.R Dorgan, "Adsorption and thin film formation of diblock and triblock copolymers", *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 86, 1994, pp.143-153.
- [77] P. Alexandridis and J. F. Holzwarth, "Block copolymers (Editorial)", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 5, 2000, pp.312-315.
- [78] J. P. Kennedy and B. Ivan, "Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice", Hanser, Munich, 1992.
- [79] L. Song and Y.M. Lam, "Morphology evolution in a diblock copolymer film", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 6, 2006, pp.1-6.
- [80] E. Han, "Perpendicular orientation of domains in cylinder forming block copolymer thick films by control interfacial interactions", *Macromolecules*, 42, 2009, pp.4896-4901.
- [81] C. Shin, "Transition behaviour of block copolymer thin films on preferential surfaces", *Macromolecules*, 41, 2008, pp.9140-9145.
- [82] F. Drolet and G. H. Fredrickson, "Combinational screening of complex block copolymer assembly with self-consistent field theory", *Phys. Rev. Lett.*, 83, 1999, pp.4317-4320.
- [83] T. Elzein, M. Brogly and J. Schultz, "Organization of PCL-b-PMMA diblock thin films: relationship to the adsorption substrate chemistry", *Adhesion Current Research and Applications*, (ed W. Possart), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, 2006, pp.47-58.
- [84] D.J. Mitchell, G.J.T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock and M. McDonald, "Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water", *Journal of Chemical Society, Farady Trans. I*, 79, 1983, pp.975-1000.
- [85] K.L. Linegar, A.E. Adeniran, A.F. Kostko and M.A. Anisimov, "Hydrodynamic radius of polyethylene glycol in solution obtained by dynamic light scattering", *Colloid Journal*, 72, 2010, pp.279-281.
- [86] H. Lee, A.H. de Vries, S.J. Marrink and R.W. Pastor, "A Coarse-Grained Model for Polyethylene Oxide and Polyethylene Glycol: Conformation and Hydrodynamics", *Journal of Physical Chemistry Part B*, 113, 2009, pp.13186-13194.
- [87] C. Vasile and M. Pascu, "Practical guide to Polyéthylène", iSmithers Rapra Publishing, Shrewsbury UK, 2005.
- [88] K. Devanand and J.C Selser, "Asymptotic behavior and long-range interactions in aqueous solutions of polyethylene oxide", *Macromolecules*, 24, 1990, pp.5943-5947.
- [89] H. Lee, R.M. Venable, A.D. MacKerell and R.W. Pastor, "Molecular dynamics studies of polyethylene oxide and polyethylene glycol: hydrodynamic radius and shape anisotropy", *Biophysical Journal*, 95, 2008, pp.1590-1599.
- [90] R. Baht and S.N Timasheff, "Steric exclusion is the principal source of the preferential hydration of proteins in the presence of polyethylene glycols", *Protein Science*, 1, 1992, pp.1133-1143.
- [91] T. Yoshihara, H. Tadokoro and S. Murahashi, "Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation.IV. Polyethylene oxide and Polyethylened4 oxide", *The Journal of Chemical Physics*, 41, 1964, pp.2902-2911.
- [92] S.S. Leng, "Branched Polyéthylène glycol for protein precipitation", Thesis of the National University of Singapore, 2011.
- [93] J. Maxfield and I.W Shepherd, "Conformation of Polyethylene oxide in the solid state, melt and solution measured by Raman scattering", *Polymer*, 16, 1975, pp.505-509.
- [94] B. Porsch and L.O. Sundeleof, "Apparent aggregation behaviour of Polyethylene oxide in water as a result of the presence of an impurity", *Macromolecules*, 28, 1995, pp.7165-7170.
- [95] M. Alpbaz, A. Bilgesu and O. Tutkun, "The measurement of interfacial tension by drop-weight method", *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Serie B*, 34, 1988, pp.103-112.



- [96] C. Kotsmar, E.V. Aksenenko, V.B. Fainerman, V. Pradines, J. Krägel and R. Miller, "Equilibrium and dynamics of adsorption of mixed- $\beta$ -casein/surfactant solutions at the water/hexan interface", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 354, 2010, pp.210-217.
- [97] I. Varga, R. Mezsáros and T. Gilanyi, "Adsorption of sodium alkyl sulfate homologues at the air/solution interface", *Journal of Physical Chemistry*, 111, 2007, pp.7160-7168.
- [98] P. Cheng, D. Li, L. Boruvka, Y. Rotenberg and A.W. Neumann, "Automation of axisymmetric drop shape analysis for measurements of interfacial tensions and contact angles", *Colloids and Surfaces*, 43, 1990, pp.151-167.
- [99] P. Ramirez, J. Muñoz, V.B. Fainerman, E.V. Aksenenko, N. Mucic and R. Miller, "Dynamic interfacial tension of triblock copolymers solutions at the water-hexane interface", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 391, 2011, pp.119-124.
- [100] J. Krägel, M. O'Neill, A.V. Makievski, M. Michel, M.E. Leser and R. Miller, "Dynamics of mixed protein-surfactant layers adsorbed at the water/air and water/oil interface", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 31, 2003, pp.107-114.
- [101] T. Gilanyi, I. Varga, M. Gilanyi and R. Mezsáros, "Adsorption of poly(ethylene oxide) at the air/water interface: a dynamic and static surface tension study", *Journal of Colloid and Interface Science*, 301, 2006, pp.428-435.
- [102] A. Couper and D.D. Eley, "Surface tension of polyoxyethylene glycol solutions", *Journal of Polymer Science*, 3, 1948, pp.345-349.
- [103] A.R. Rennie, R.J. Crawford, E.M. Lee, R.K. Thomas, T.L. Crowley, S. Roberts, M.S. Qureshi and R.W. Richards, "Adsorption of Polyethylene oxide at the air/solution interface studied by neutron reflection", *Macromolecules*, 22, 1989, pp.3466-3475.
- [104] Y.L. Su, J. Wang and H.Z. Liu, "Melt, hydration, and micellization of the PEO-PPO-PEO block copolymer studied by FTIR Spectroscopy", *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 2002, pp 417-423.
- [105] I. Baquerizo, M.A. Ruiz, J.A. Holgado, M.A. Cabrerizo and V. Gallardo, "Measurement of dynamic surface tension to determine critical micellar concentration in lipophilic silicone surfactants", *Il Farmaco*, 55, 2000, pp .583-589.
- [106] G. Hurtrez, "Étude de copolymères à blocs PS-b-PEO et PEO-b-PS-b-PEO », Thèse de l'Université de Haute Alsace, France, 1992.
- [107] Y. Geng, F. Ahmed, N. Bhasin and D.E. Discher, "Visualizing worm micelle dynamics and phase transitions of a charged diblock copolymer in water", *J. Phys. Chem. B*, 109, 2005, pp.3772-3779.
- [108] B. Svens and B. Rosenholm, "An investigation of the size and structure of the micelles in sodium octanoate solutions by small-angle X-ray scattering", *Journal of Colloid and Interface Science*, 44, 1973, pp.495-504.
- [109] M. Menger, "On the structure of micelles", *Acc. Chem. Res.*, 12, 1979, pp.111-117.
- [110] J. Liaw, T. Aoyagi, K. Kataoka, Y. Sakurai and T. Okano, "Visualization of PEO-PBLA-Pyrene polymeric micelles atomic force microscopy", *Pharmaceutical Research*, 15, 1998, pp 1721-1726.
- [111] Z. Tuzar and Z. Kratochvil, "Micelles of block and graft copolymers in solution", *Surface and Colloid Science* 15, Plenum Press, New-York, 1993.
- [112] J. Zhu and R.C. Hayward, "Interfacial tension of evaporating emulsion droplets containing amphiphilic block copolymers: effects of solvent and polymer composition", *Journal of Colloid and Interface Science*, 365, 2012, pp.275-279.
- [113] M.R. Munch and A.P. Gast, "Kinetics of block copolymer adsorption on dielectric surfaces from a selective solvent", *Macromolecules*, 23, 1990, pp.13-20.
- [114] R. Xu, J.M.R. d'Oliveira, M.A. Winnik, G. Riess and M.D. Croucher, "Characterization of block copolymer micelles and their adsorption on latex particles.", *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1992, pp.135-49.
- [115] M. Antonietti, S. Forster, J. Hartmann and S. Oestreich, "Novel amphiphilic block copolymers by polymer reactions and their use for solubilization of metals salts and metal colloids.", *Macromolecules*, 29, 1996, pp.3800-3806.
- [116] D. Langevin and F. Monroy, "Interfacial rheology of polyelectrolytes and polymer monolayers at the air-water interface", *Colloid and Interface Science*, 15, 2010, pp.283-293.
- [117] D. Georgiva, V. Schmitt, F. Leal-Calderon and D. Langevin, "On the possible role of surface elasticity in emulsion stability", *Langmuir*, 25, 2009, pp.5565-5573.
- [118] D. Georgiva, A. Cagna and D. Langevin, "Link between surface elasticity and emulsion stability", *Soft Matter*, 5, 2009, pp.2063-2071.
- [119] C. Marangoni, "Sul principio della viscosità superficiale dei liquidi stabilito", *Nuovo cimento*, 2, 1872, pp.239-273.

- [120] V.G. Levich, "The damping of waves by surface-active substances", *Acta Physico Chem*, 14, 1941, pp 307-320.
- [121] F. Van Voorst Vader, Th.F. Erkens and M. Van den Tempel, "Measurement of dilatational surface properties", *Trans Faraday Soc*, 60, 1964, pp.1170-1177.
- [122] J. Lucassen and R.S. Hansen, "Damping of waves on monolayer covered surfaces. I Systems with negligible surface dilatational viscosity", *J Colloid Interface Sci*, 22, 1966, pp.32-44.
- [123] L. Liggieri and R. Miller, "Relaxation of surfactants adsorption layers at liquid interfaces", *Colloid and Interface Science*, 15, 2010, pp.256-263.
- [124] B.A. Noskov, A.V. Akentiev, R. Miller, "Dynamic surface properties of poly(vinylpyrrolidone) solutions", *J Colloid Interface Sci*, 255, 2002, pp.417-424.
- [125] B.A. Noskov, A.V. Akentiev, G. Logli and R. Miller, "Dynamic surface properties of solutions of polyethylene oxide and polyethylene glycols", *J Phys Chem B*, 104, 2000, pp.7923-7931.
- [126] M.G. Munoz, F. Monroy P. Hernandez, F. Ortega, R.G. Rubio and D. Langevin., "Anomalous damping of the capillary waves at the air-water interface of a soluble triblock copolymer", *Langmuir*, 19, 2003, pp.2147-2154.
- [127] B.A. Noskov, S.N. Nuzhnov, G. Loglio and R. Miller, "Dynamic surface properties of sodium poly(styrenesulfonate) solutions", *Macromolecules*, 37, 2004, pp.2519-2526.
- [128] A. Bhattacharya, F. Monroy, D. Langevin and J.F. Argillier, "Surface rheology and foam stability of mixed surfactant-polyelectrolyte solutions", *Langmuir*, 16, 2000, pp.8727-8232.
- [129] B.A. Noskov, "Dilatational surface rheology of polymer and polymer/surfactant solutions", *Colloid and Interface Science*, 15, 2010, pp.229-236.
- [130] F. Ravera, G. Loglio and V. I. Kovalchuk, "Interfacial dilatational rheology by oscillating bubble/drop methods", *Colloid and Interface Science*, 15, 2010, pp.217-228.
- [131] F.K. Hansen, "Surface dilatational elasticity of Poly (oxy ethylene) based surfactants by oscillation and relaxation measurements of sessile bubbles", *Langmuir*, 24, 2008, pp.189-197.
- [132] G. Kretzschmar, K. Lunkenheimer, "Studies for determination of elasticity of adsorption films of soluble surface active substances", *Phys. Chem*, 74, 1970, pp.1064-1071.
- [133] P. Ramirez, A. Stocco, J. Munoz and R. Miller, "Interfacial rheology and conformations of triblock copolymers adsorbed onto the water-oil interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, 378, 2012, pp.135-143.
- [134] E. Santini, L. Liggieri, L. Sacca, D. Clausse and F. Ravera, "Interfacial rheology of Span 80 adsorbed layers at paraffin oil-water interface and correlation with the corresponding emulsion properties", *Colloid Surface A*, 309, 2007, pp 270-279.
- [135] M.A. Bos and T. van Vliet, "Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 91, 2001, pp.437-471.
- [136] M.E. Leser, S. Acquistapace, A. Cagna, A.V. Makievski and R. Miller, "Limits of oscillation frequencies in drop and bubble shape tensiometry", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 261, 2005, pp.25-28.
- [137] N. Anton, T.F. Vandamme and P. Bouriat, "Dilatational rheology of a gel point network formed by nonionic soluble surfactants at the oil-water interface", *Soft Matter*, 9, 2013, pp 1310-1319.
- [138] F. Ravera, M. Ferrari, E. Santini and L. Liggieri, "Influence of surface processes on the dilatational viscoelasticity of surfactant solutions.", *Adv Colloid Interface Sci*, 117, 2005, pp.75-100.
- [139] Y-P. Huang, L. Zhang, L. Luo, S. Zhao and J-Y. Yu, "Dynamic interfacial dilatational properties of hydroxy-substituted alkyl benzenesulfonates.", *J Phys ChemB*, 111, 2007, pp.5640-5647.
- [140] P. Koelsch and H. Motschmann, "Relating foam lamella stability and surface dilation rheology", *Langmuir*, 21, 2005, pp.6265-6269.
- [141] D.M. Colegate and C.D. Bain, "Adsorption kinetics in micellar solutions of nonionic surfactants", *Phys Rev Lett*, 95, 2005, pp.1-4.



***CHAPITRE II***  
***MATERIAUX ET TECHNIQUES***





<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>77</b>
<b>I. MATERIAUX.....</b>	<b>78</b>
I.1. <u>Polymères et copolymères</u> .....	78
I.2. <u>Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique du proton <math>^1\text{H}</math> RMN</u> .....	79
I.2.1. <i>Principe et appareillage</i> .....	79
I.2.2. <i>Spectre et attribution des pics</i> .....	79
I.2.3. <i>Masse molaire moyenne en nombre et ratio des blocs PE et PEG</i> .....	80
I.2.4. <i>Vérification des données « fournisseur »</i> .....	81
<b>II. SUBSTRATS .....</b>	<b>83</b>
II.1. <u>Elaboration de substrats modèles</u> .....	83
II.1.1. <i>Substrats non greffés</i> .....	83
II.1.2. <i>Couches auto-assemblées</i> .....	84
II.1.3. <i>Substrats métallisés Au</i> .....	85
II.1.4. <i>Substrats hydrophiles et hydrophobes</i> .....	86
<b>III. DEPOT DE FILMS PE-b-PEG .....</b>	<b>88</b>
III.1. <u>Film épais</u> .....	88
III.2. <u>Film mince</u> .....	89
III.2.1. <i>Dissolution</i> .....	89
III.2.2. <i>Spin-coating</i> .....	91
III.2.3. <i>Evaporation</i> .....	92
<b>IV. TECHNIQUES D'ANALYSES : ETAT SOLIDE .....</b>	<b>92</b>
IV.1. <u>L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)</u> .....	92
IV.1.1. <i>Principe</i> .....	92
IV.1.2. <i>Appareillage</i> .....	92
IV.1.3. <i>Intérêt</i> .....	93
IV.2. <u>La microscopie optique couplée avec une cellule chauffante</u> .....	95
IV.2.1. <i>Principe</i> .....	95
IV.2.2. <i>Appareillage</i> .....	96
IV.2.3. <i>Intérêt</i> .....	97
IV.3. <u>La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</u> .....	97
IV.3.1. <i>Réflexion Totale Atténuée (ATR)</i> .....	98
IV.3.2. <i>Transmission couplée avec cellule chauffante</i> .....	100
IV.3.3. <i>Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS)</i> .....	102
IV.4. <u>La microscopie à force atomique (AFM)</u> .....	108
IV.4.1. <i>Principe</i> .....	108

IV.4.2. Appareillage .....	111
IV.4.3. Intérêt.....	111
<b>V. TECHNIQUES D'ANALYSES : ETAT SOLUTION .....</b>	<b>111</b>
<u>V.1. Mesure de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante .....</u>	<u>112</u>
V.1.1. Principe .....	112
V.1.2. Appareillage.....	113
V.1.3. Intérêt .....	114
<u>V.2. Mesure des propriétés viscoélastiques par la méthode de la goutte oscillante.....</u>	<u>114</u>
V.2.1. Principe .....	114
V.2.2. Appareillage.....	114
V.2.3. Intérêt .....	115
<u>V.3. La diffusion dynamique de la lumière (DLS) .....</u>	<u>117</u>
V.3.1. Principe .....	117
V.3.2. Appareillage.....	117
V.3.3. Intérêt .....	117
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>118</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>119</b>

### INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est de présenter les différents homopolymères et copolymères qui ont été utilisés au cours de cette thèse. Dans un second temps, l'élaboration de substrats modèles et les techniques de dépôt en films minces des copolymères seront détaillées. Enfin, les techniques de caractérisation des échantillons seront présentées.

La cristallinité et la cinétique de croissance des structures cristallines des copolymères PE-b-PEG à l'état massif sont étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et microscopie optique. Les propriétés aux interfaces solides sont étudiées grâce au microscope à force atomique (AFM) et à la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). Les propriétés aux interfaces liquides sont caractérisées par la méthode de la goutte pendante et de la goutte oscillante et par analyse de la diffusion dynamique de la lumière (DLS).

## **I. MATERIAUX**

Afin de mettre en évidence l'influence de la proportion et de la longueur des blocs PE et PEG sur les différentes propriétés interfaciales des copolymères à blocs PE-b-PEG étudiés au cours de cette thèse, plusieurs homopolymères et copolymères ont été utilisés et sont présentés dans cette partie. Ils sont caractérisés par spectroscopie RMN du proton ( $^1\text{H}$  RMN) dans le but de vérifier la nature et la composition chimique de copolymères PE-b-PEG en déterminant d'une part leurs masses molaires et d'autre part le ratio massique de chaque bloc. Les résultats obtenus sont comparés avec des études issues de la littérature ainsi qu'avec les données « fournisseur ».

### I.1. Polymères et copolymères

Des copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG de masses moléculaires moyennes en nombre  $M_n$  variant de  $575 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $2250 \text{ g.mol}^{-1}$  ont été fournis par Sigma Aldrich sous forme de granulés solides. Ils sont référencés COP A, COP B, COP C et COP D dans le cadre de cette étude. Les données « fournisseur » relatives à la masse molaire et au pourcentage massique d'oxyde d'éthylène sont rassemblées dans le Tableau I ci-après.

	<b>Données “fournisseur”</b>			
<b>Référence</b>	<b>Polymère</b>	<b><math>M_n</math> [g.mol<sup>-1</sup>]</b>	<b>Oxyde d'éthylène [%m]</b>	<b>Conditionnement</b>
<b>COP A</b>	PE-b-PEG	575	20	granulés
<b>COP B</b>		875	20	granulés
<b>COP C</b>		920	45-55	granulés
<b>COP D</b>		2250	80	granulés
<b>PEG 400</b>	PEG	400	100	liquide
<b>PEG 2050</b>		2050	100	paillettes
<b>PE 1700</b>	PE	1700	0	poudre

TABLEAU I. Données « fournisseur » des polymères fournis par Sigma Aldrich.

Un polyéthylène linéaire et deux poly(éthylène oxide) fournis par Sigma Aldrich sont également étudiés comme références. Le PEG 2050 et le PE 1700 ont été choisis pour leur faible masse molaire dans le but d'être les plus représentatifs des longueurs des diblocs. Le PEG 400, liquide à température ambiante, est utilisé comme référence d'un PEG à très faible taux de cristallinité.

### I.2. Caractérisation par spectroscopie de résonance magnétique du proton RMN $^1\text{H}$

#### *I.2.1. Principe et appareillage*

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) permet de déterminer la structure des composés organiques en étudiant l'environnement de l'hydrogène présent dans les molécules. Pour obtenir en pratique un spectre RMN, un échantillon est placé dans un champ magnétique et soumis à des radiofréquences balayant la région spectrale d'intérêt. Chaque fois qu'un noyau déterminé satisfait à la condition de résonance, une partie du rayonnement est absorbé, ce qui se traduit par un signal apparaissant sous la forme d'un pic sur le spectre enregistré <sup>[1]</sup>. Les échantillons caractérisés par RMN sont des solutions composées de 21 mg de polymère dissout dans 7 mL de solvant, ici le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$ . Les mesures sont réalisées sur une RMN *Bruker 300 MHz UltrashieldTM* et les données sont traitées avec le logiciel *ACDLABS 12.0*. La spectroscopie RMN est utilisée dans un premier temps pour vérifier la masse moléculaire moyenne en nombre des polymères étudiés et dans un deuxième temps pour déterminer le ratio massique des blocs PE et PEG des copolymères PE-b-PEG.

#### *I.2.2. Spectre et attributions des pics*

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du COP D contenant un bloc majoritaire théorique de PEG est présenté en Figure 1. Les attributions sont effectuées en suivant les tables spectroscopiques de RMN classiques ainsi que les études RMN publiées sur ces copolymères. Les études RMN  $^1\text{H}$  sur les copolymères PE-b-PEG indiquent que le pic correspondant à l'oxyde d'éthylène ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) caractéristique du bloc PEG se situe entre 3.5 et 3.7 ppm <sup>[2-7]</sup> et le pic correspondant au motif ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) caractéristique du bloc PE se situe entre 1.1 ppm et 1.25 ppm <sup>[2-6]</sup>. Ces pics sont présents sur le spectre du COP D présenté en Figure 1 à 3.55 ppm et 1.16 ppm, pour le bloc PEG et PE respectivement. Les groupements méthyle ( $-\text{CH}_3$ ) sont présents à 0.79 ppm. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  des COP A, COP B et COP C présentent les mêmes pics aux mêmes déplacements chimiques mais avec des intensités différentes selon le ratio entre PE et PEG de chaque copolymère.

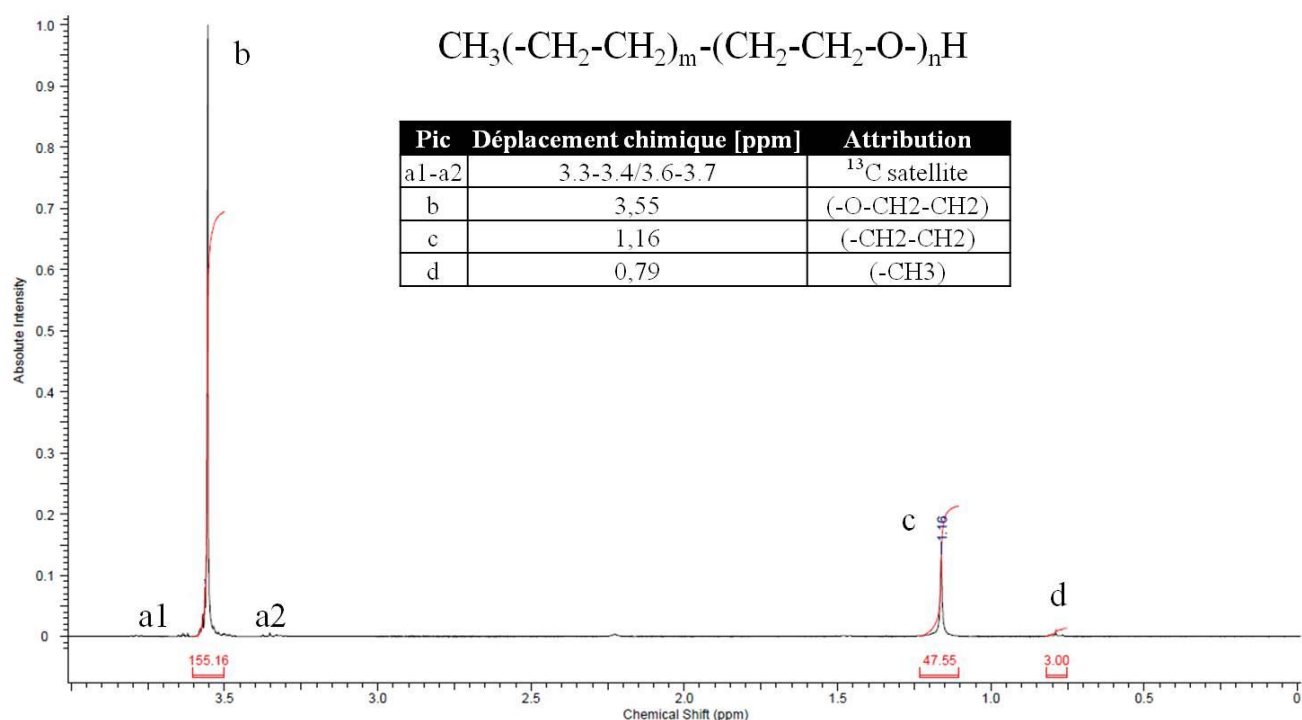


Fig.1 Spectre RMN  $^1\text{H}$  et attribution des pics du COP D.

### 1.2.3. Masse molaire moyenne en nombre et ratio des blocs PE et PEG

La spectroscopie RMN est utilisée pour déterminer la masse molaire moyenne en nombre de chaque polymère utilisé et la comparer aux données « fournisseur ». Le pic correspondant aux bouts de chaînes (-CH<sub>3</sub>) situé à 0.79 ppm est utilisé comme référence. Comportant 3 atomes d'hydrogène dans le même environnement chimique, l'intégrale du pic correspondant à ce groupement est référencée à la valeur 3 comme indiqué sur la Figure 1. Une fois le bout de chaîne (-CH<sub>3</sub>) référencé, les valeurs des intégrales des pics correspondant aux blocs de PEG et de PE, situés à 3.55 ppm et 1.16 ppm respectivement, sont déterminées. Le nombre de motifs PE noté m et le nombre de motif PEG noté n sont déterminés par les équations (1) et (2) suivantes:

$$m = \frac{I_{PE}}{4} \quad (1)$$

$$n = \frac{I_{PEG}}{4} \quad (2)$$

Avec  $I_{PE}$  l'intégrale du pic correspondant au bloc PE à 1.16 ppm et  $I_{PEG}$  l'intégrale du pic correspondant au bloc PEG à 3.55 ppm.

La masse du nombre total de motifs de PE et la masse du nombre total de motifs PEG, notées respectivement  $m_{PE}$  et  $m_{PEG}$ , sont calculées selon les équations (3) et (4) suivantes:

$$m_{PE} = n \times M_{PE} \quad (3)$$

$$m_{PEG} = m \times M_{PEG} \quad (4)$$

Avec  $M_{PE}$  la masse molaire du PE égale à 28 g.mol<sup>-1</sup> et  $M_{PEG}$  la masse molaire du PEG égale à 44 g.mol<sup>-1</sup>. La masse moléculaire moyenne en nombre de chaque copolymère, notée  $M_n$  (PE-b-PEG), est déterminée à partir des masses de chaque bloc calculées à partir des équations (3) et (4) et des bouts de chaînes présents dans la molécule. L'équation (5) décrit la méthode de calcul de  $M_n$  (PE-b-PEG) utilisée.

$$M_{n(PE-b-PEG)} = m_{PE} + m_{PEG} + M_{CH_3} + M_{CH_2} + M_H \quad (5)$$

Avec  $M_{CH_3}$ ,  $M_{CH_2}$  et  $M_H$  les masses molaires des groupements  $CH_3$ ,  $CH_2$  et  $H$ .

Plus le nombre d'hydrogènes d'un type donné est grand dans une molécule, plus le pic correspondant sur le spectre RMN sera important par rapport aux autres signaux. En mesurant l'aire sous le pic d'un bloc par intégration et en comparant cette valeur à l'aire sous le pic de l'autre bloc, il est possible de connaître le rapport quantitatif entre les deux blocs dans un copolymère. Les ratios massiques des blocs de PEG et PE dans le copolymère, notés %<sub>PEG</sub> et %<sub>PE</sub> respectivement, sont déterminés par les équations (6) et (7) suivantes :

$$\%_{PE} = \frac{m_{PE}}{m_{PE} + m_{PEG}} \times 100 \quad (6)$$

$$\%_{PEG} = \frac{m_{PEG}}{m_{PE} + m_{PEG}} \times 100 \quad (7)$$

### 1.2.4. Vérification des données « fournisseur »

A partir des équations décrites ci-dessus les ratios des blocs PE et PEG des copolymères à blocs PE-b-PEG de différentes masses ont pu être vérifiés par <sup>1</sup>H RMN. Les valeurs moyennes obtenues lors de la caractérisation par RMN du proton de la masse moléculaire des copolymères et des ratios massiques et molaires des blocs qui les constituent sont données dans le Tableau II. La reproductibilité des mesures est vérifiée sur 3 échantillons différents.



	Données « fournisseur »		Vérification $^1\text{H}$ RMN						
	$M_n$	Proportion EO	$M_n$ PE-b-PEG	$M_n$ PEG	$M_n$ PE	Bloc PEG	Bloc PE	Bloc PEG	Bloc PE
	[g.mol $^{-1}$ ]	[%m]	[g.mol $^{-1}$ ]			[% massique]		[% molaire]	
COP A	575	20	590	101	334	23	77	16	84
COP B	875	20	697	153	355	30	70	22	78
COP C	920	45-55	882	385	326	55	45	43	57
COP D	2250	75-85	2150	1474	311	83	17	75	25
PEG	2050	-	-	2041	-	100	0	100	0
PE	1700	-	-	-	1630	0	100	0	100

TABLEAU II. Vérification des données fournisseurs des produits Sigma Aldrich par RMN  $^1\text{H}$  dans  $\text{CDCl}_3$ .

La proportion des blocs PE et PEG et les masses moléculaires moyennes en nombre sont très proches des données « fournisseur » pour les COP A et D. Les différences observées dans le cas du COP B par exemple où la masse est nettement inférieure à celle attendue et la proportion de PEG bien supérieure malgré une très bonne reproductibilité peut être expliquée par une dissolution incomplète dans le  $\text{CDCl}_3$  du fait du bloc de PE majoritaire dans le copolymère. Les valeurs expérimentales obtenues sont également en accord avec l'étude précédemment menée par Li <sup>[4]</sup> sur la détermination de la proportion de chaque bloc, PE et PEG, par RMN  $^1\text{H}$  pour les COP A, COP B, COP C et COP D. La valeur de  $M_n$  retenue pour chaque copolymère PE-b-PEG pour la suite de l'étude sera celle du fournisseur, à savoir 575 g.mol $^{-1}$  pour le COP A, 875 g.mol $^{-1}$  pour le COP B, 920 g.mol $^{-1}$  pour le COP C et 2250 g.mol $^{-1}$  pour le COP D.

Lorsque la longueur des diblocs augmente, la longueur du bloc PE reste constante mais la longueur du bloc de PEG augmente (voir Figure 2). L'influence de la longueur des chaînes de PEG sera alors directement observable. Il est également possible de mettre en évidence l'influence de la composition avec les COP A et COP D, majoritairement riche en PE et PEG respectivement. Les tendances observées pour ces compositions extrêmes pourront être appuyées par l'étude du COP C de composition intermédiaire. Enfin, l'influence de la composition pourra être mise en évidence par la comparaison des COP B et COP C de longueurs de chaînes quasi identiques.

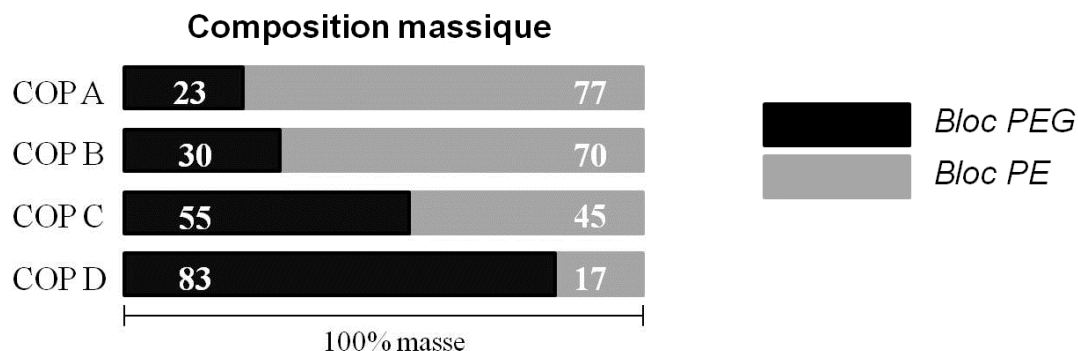


Fig.2 Compositions massiques obtenues par RMN  $^1\text{H}$  des blocs PE et PEG.

Les homopolymères PE 1700 et PEG 2050 sont choisis avec des masses faibles représentatives des longueurs de blocs des copolymères. La longueur du bloc PE dans les copolymères varie de  $311 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $394 \text{ g.mol}^{-1}$  et la longueur du bloc PEG varie de  $101 \text{ g.mol}^{-1}$  à  $1474 \text{ g.mol}^{-1}$ . Cependant des homopolymères PE et PEG avec des chaînes de longueurs plus proches de celles présentes dans les blocs des copolymères ne sont pas disponibles commercialement. PE 1700 et PEG 2050 sont des homopolymères avec les longueurs les plus proches des longueurs des blocs des copolymères. Bien que l'intérêt principal de cette thèse soit de comparer les copolymères PE-b-PEG, les résultats seront également comparés avec ceux obtenus pour les homopolymères.

## II. SUBSTRATS

Afin d'étudier l'influence de la chimie du substrat sur les propriétés des copolymères aux interfaces solides, deux types de substrats modèles sont utilisés au cours de cette étude. Le premier type regroupe des substrats non greffés (aluminium et wafer de Si) qui permettent d'étudier l'organisation moléculaire des copolymères lorsqu'ils sont adsorbés sur un substrat polaire. Le deuxième type regroupe les substrats dont la surface est modifiée par greffage chimique et qui permettent d'étudier l'influence de la chimie du substrat, notamment le caractère hydrophile et hydrophobe, sur l'organisation des copolymères.

### II.1. Elaboration de substrats modèles

#### *II.1.1. Substrats non greffés*

Deux types de substrats sont choisis pour l'étude de l'organisation des copolymères en film mince adsorbés. Les premiers sont des plaques d'aluminium fournies par Goodfellow, de 0,5mm d'épaisseur, et polies sur les deux faces. Les deuxièmes sont des wafers de Si fournis par Mat

Technology France et polis sur une face. Le choix du substrat aluminium repose sur la réflectivité de surface importante adaptée à la spectroscopie infrarouge PM-IRRAS pour la caractérisation de l'organisation des copolymères en film mince. Cependant, la surface d'aluminium comporte des micro-stries de l'ordre du micron du fait de son mode d'élaboration, elle n'est ainsi pas adaptée à la caractérisation par AFM pour l'étude de la morphologie des films minces de copolymères adsorbés. Des wafers de Si de très faible rugosité sont alors choisis pour la caractérisation par AFM. Les wafers de Si ne sont pas adaptés à une caractérisation PM-IRRAS du fait de leur réflectivité insuffisante. Les substrats sont nettoyés par ultrasons pendant 5 minutes dans un bain d'eau distillée, puis rincés à l'acétone et à l'éthanol pour dégraisser les surfaces. Ils sont enfin séchés à l'étuve pendant 10 minutes à 80 °C avant d'être utilisés.

Substrat	$\theta$ (°) avant nettoyage	$\theta$ (°) après nettoyage
Alu	71 (+/- 2)	63 (+/- 2)
Wafer Si	65 (+/- 2)	59 (+/- 2)

TABLEAU III. Mesures d'angles de contact à l'équilibre avec l'eau pour différents substrats non greffés avant et après nettoyage.

Les surfaces de ces substrats sont caractérisées par mesure d'angle de contact à l'aide d'un tensiomètre *Krüss DSA 100* couplé au logiciel *Drop Shape Analysis*. Ces résultats sont présentés dans le Tableau III. Après nettoyage, l'état de surface des plaques d'aluminium et des wafers de Si sont très proches, convenant à une étude en film mince des copolymères sur ces substrats.

### II.1.2. Couches auto-assemblées

Les couches auto-assemblées ont présenté un intérêt grandissant au cours des dernières années grâce aux nombreux avantages qu'elles offrent dans les domaines variés d'étude tels que les propriétés interfaciales <sup>[8]</sup>, la tribologie <sup>[9]</sup>, les lubrifiants <sup>[10]</sup>, les biotechnologies <sup>[11-13]</sup> ou l'électronique <sup>[14]</sup>. Les couches auto-assemblées sont des assemblages organiques structurés, formés par l'adsorption de molécules à partir d'une solution ou d'une phase gazeuse sur une surface solide <sup>[15]</sup>. Les molécules formant les couches auto-assemblées sont constituées à une extrémité d'une tête qui a une affinité avec un substrat et à l'autre extrémité un groupement fonctionnel (voir Figure 3). Cette architecture moléculaire permet ainsi de conférer de nouvelles propriétés de surface. L'affinité des thiols par exemple, avec les surfaces d'or, permet d'obtenir des surfaces organiques structurées et stables avec une fonctionnalité définie en extrême surface.

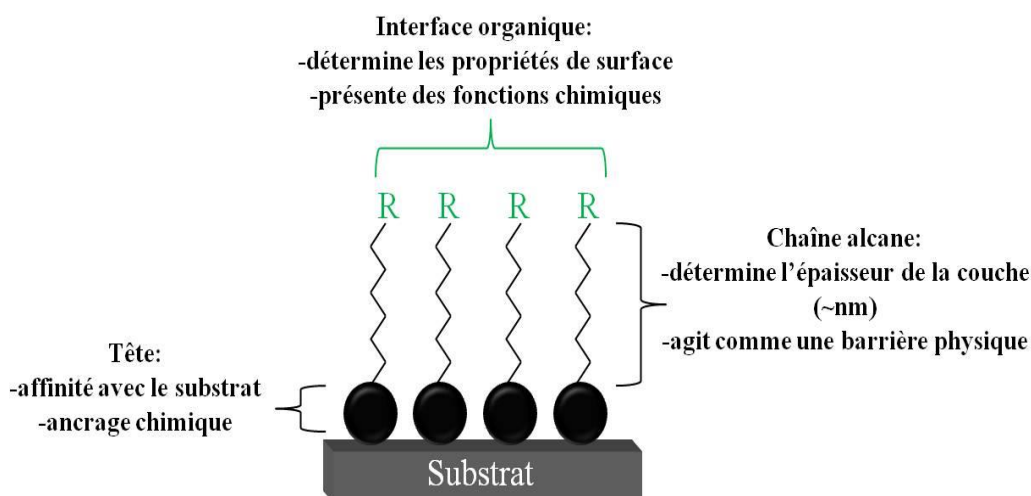


Fig. 3 Représentation schématique d'une couche auto-assemblée.

Le protocole le plus courant <sup>[16-17]</sup> pour préparer des couches auto-assemblées sur un substrat métallique solide est l'immersion d'un substrat préalablement nettoyé dans une solution de concentration millimolaire de thiols dilués dans un solvant pendant un certain temps d'immersion à température ambiante. Un recouvrement en greffons homogène apparaît au bout de quelques minutes, puis une organisation plus lente des molécules nécessite plusieurs heures pour avoir un greffage de densité compacte, stable et éviter les défauts au sein de la couche créée. Plusieurs facteurs peuvent affecter l'efficacité du greffage chimique comme : le solvant, la température, le temps d'immersion, la concentration, l'état de surface du substrat, le pH ou la longueur de chaîne du greffon <sup>[18-19]</sup>. Aucun protocole universel n'existe dans la littérature et l'optimisation de l'élaboration de substrats modèles par greffage chimique est issue de plusieurs tests dans des conditions expérimentales différentes. Les conditions expérimentales optimales pour le greffage de nos substrats sont détaillées dans les parties suivantes.

Dans cette étude l'intérêt de la modification chimique de surface est de pouvoir déposer des films minces de copolymères sur des surfaces à caractère hydrophile et hydrophobe afin de mieux comprendre l'organisation de chaque bloc des copolymères amphiphiles PE-b-PEG.

### *II.1.3. Substrats métallisés Au*

Dans cette étude un substrat métallisé Au est choisi comme substrat d'adsorption. Sa haute réflectivité le rend adapté à la spectroscopie infrarouge PM-IRRAS et est très étudié dans la littérature <sup>[17][20]</sup> pour l'élaboration de couches auto-assemblées à partir de solutions de thiols. En effet, la réactivité des atomes d'or avec les atomes de soufre des thiols offre une possibilité d'ancrage chimique stable.

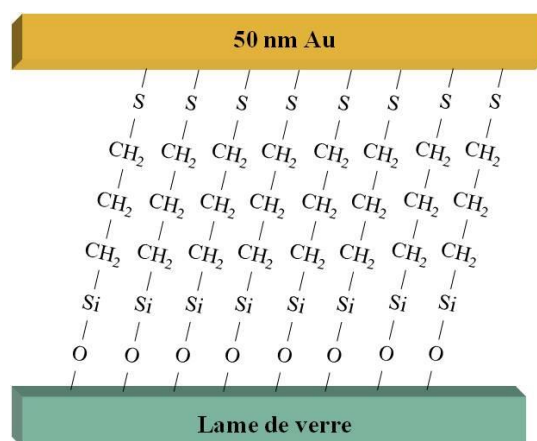


Fig. 4 Représentation schématique des substrats dorés Au.

Les substrats dorés sont élaborés à partir de lames de verre métallisées à l'or. Les lames de verre sont préalablement nettoyées par ultrasons pendant 5 minutes dans un bain d'eau distillée, puis rincées à l'acétone et à l'éthanol. Elles sont enfin séchées à l'étuve pendant 10 minutes à 80 °C. Afin d'assurer la tenue du dépôt d'or sur la lame de verre lors des greffages chimiques, il est nécessaire d'utiliser un agent de couplage entre la lame de verre et le dépôt d'or. Les lames de verre sont activées par un traitement piranha chauffé à 50 °C pendant 30 minutes et composé de 70% en volume d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  pur à 97% et de 30% en volume de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  pour enrichir la surface en sites d'adsorption silanols (Si-OH). Elles sont ensuite abondamment rincées à l'eau distillée et immergées pendant 4 heures dans une solution à 2% en masse de 3-mercaptopropyltriéthoxysilane (Aldrich, 95%) dilué dans le toluène. Cet agent de couplage permet d'une part une liaison chimique avec le verre grâce à la partie silane et à la réactivité de la fonction thiol avec l'or déposé sur la surface. Rapidement après rincage au toluène un film mince d'or (50 nm) est déposé à l'aide d'un métalliseur *Cressington Serie 108* sous Argon. Cinquante nanomètres d'or sont suffisants pour recouvrir de façon homogène la lame de verre et obtenir une surface suffisamment réfléchissante pour la caractérisation par spectroscopie infrarouge PM-IRRAS.

### II.1.4. Substrats hydrophiles et hydrophobes

Deux types de substrats sont élaborés par greffage chimique de thiols : un substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> à partir d'un aminothiols à terminaison NH<sub>2</sub>, et un substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub> à partir d'un thiol à terminaison CH<sub>3</sub>. Les thiols utilisés sont l'hexadécane-thiol (99%, Aldrich) pour le greffage hydrophobe et la cystéamine (95%, Aldrich) pour le greffage hydrophile. Les protocoles optimisés de greffage ne sont pas les mêmes pour le substrat hydrophile et le substrat hydrophobe et sont détaillés ci-dessous.

Les substrats dorés Au sont immergés dans une solution de 3 mmol/L d'hexadécane-thiol dans le toluène pendant 15h à température ambiante pour obtenir une surface hydrophobe. Les lames sont ensuite rincées au toluène et séchées sous hotte. Les substrats dorés Au sont immergés dans une solution de 3 mmol/L de cystéamine dans l'eau pendant 3h à température ambiante (puis rincés et séchés) pour obtenir une surface hydrophile.

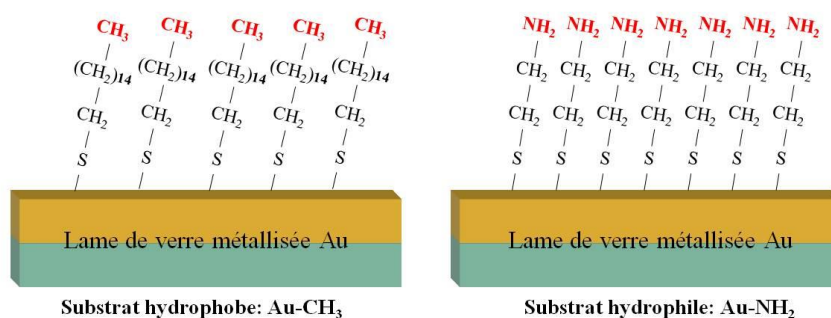


Fig.5 Représentation schématique des substrats modèles hydrophile Au-NH<sub>2</sub> et hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>.

Une première indication de l'efficacité du greffage est donnée par la disparition d'odeurs soufrées caractéristiques des thiols non greffés. Le choix du solvant s'est révélé adapté pour l'hexadécane-thiol, aucun agrégat ne s'est formé, la dissolution des thiols est totale. Dans les premières expériences, la cystéamine était diluée dans le toluène mais des dépôts sur les substrats après greffage ont montré que le solvant ne convenait pas pour une dissolution totale du thiol. Il a été remplacé par l'eau.

L'hexadécane-thiol contient une chaîne carbonée sept fois plus longue que la cystéamine. Les chaînes carbonées longues peuvent être plus aptes aux repliements qui empêchent les groupements fonctionnels d'être positionnés en extrême surface comme idéalement présenté en Figure 3. C'est pourquoi un éthane-thiol a été testé en premier lieu pour développer un substrat hydrophobe de plus courte chaîne. Cependant, le thiol n'a pas permis d'obtenir un substrat hydrophobe et le protocole n'a pas été optimisé en raison de la volatilité trop importante de l'éthane-thiol.

Substrat	$\theta$ (°)
Au-NH <sub>2</sub>	21 (+/- 1)
Au	75 (+/- 1)
Au-CH <sub>3</sub>	109 (+/- 1)

TABLEAU IV. Mesures d'angles de contact à l'équilibre avec l'eau pour les substrats modèles Au, Au-NH<sub>2</sub> et Au-CH<sub>3</sub>.

Les caractères hydrophobes et hydrophiles des substrats modèles Au-CH<sub>3</sub> et Au-NH<sub>2</sub> sont vérifiés par mesure d'angle de contact avec l'eau et les résultats présentés dans le Tableau IV. Le principe de cette méthode consiste à déposer une goutte d'eau sur la surface étudiée, et à mesurer l'angle entre le plan de la surface et le contour de la goutte à l'endroit de contact. La condition de mouillage total correspond à  $\theta=0^\circ$ , celle de non-mouillage total à  $\theta=180^\circ$ . Les gouttes d'eau forment des angles faibles ( $<90^\circ$ ) pour des surfaces hydrophiles et tendent à mouiller la surface. A l'inverse, sur des surfaces plutôt hydrophobes les gouttes d'eau forment un angle important avec la surface ( $>90^\circ$ ). Le greffage Au-NH<sub>2</sub> présente un angle de contact de  $21^\circ$  avec l'eau et est ainsi caractéristique d'une surface à caractère hydrophile. Cette valeur est en accord avec la littérature <sup>[21]</sup> : des angles de contact entre l'eau et un dépôt de cystéamine sur l'or sont mesurés et égaux à  $35^\circ$  ( $\pm 3^\circ$ ). Le greffage Au-CH<sub>3</sub> présente un angle de contact de  $109^\circ$  et est ainsi caractéristique d'une surface à caractère hydrophobe. Cette valeur est en accord avec la littérature <sup>[22]</sup> : des angles de contact entre l'eau et un dépôt de l'hexadécane-thiol sur l'or sont mesurés et égaux à  $105^\circ$  ( $\pm 5^\circ$ ).

### III. DEPÔT DE FILMS PE-b-PEG

La caractérisation des copolymères à l'état massif par DSC ou spectroscopie infrarouge ATR ne nécessite pas de préparation particulière des échantillons, qui peuvent être utilisés directement sous forme de granulés solides. Afin de pouvoir caractériser les propriétés à l'état massif et à l'état adsorbé, les copolymères sont d'abord étudiés en film épais sur des lames de verre, puis en films minces sur des substrats modèles, ou mis en solution dans des solvants spécifiques. Les différentes techniques de dépôt des copolymères requièrent au préalable leur dissolution dans un solvant. Ces différentes préparations sont détaillées dans les sous-parties suivantes.

#### III.1. Film épais

La cinétique et la morphologie de cristallisation des copolymères à l'état massif sont caractérisées par microscopie optique en mode transmission. Des films épais de copolymères sont obtenus à partir des granulés solides étalés sur des lames de verre. Un sandwich lame de verre/granulé/lame de verre est placé à l'étuve et chauffé à  $120^\circ\text{C}$ , c'est-à-dire au-delà de la température de fusion des blocs PE et PEG des copolymères. Le sandwich reste en isotherme à  $120^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes. Puis, à chaud, les deux lames de verre sont séparées de sorte que  $170\ \mu\text{m}$  ( $\pm 20\ \mu\text{m}$ ) de polymère fondu soit déposé sur chaque lame. Les lames sont ensuite refroidies à température ambiante.



### III.2. Film mince

#### III.2.1 Dissolution

Le choix des solvants pour dissoudre les copolymères s'est effectué d'une part en fonction de la solubilité des deux blocs PE et PEG et d'autre part en fonction des besoins spécifiques liés aux techniques de caractérisation utilisées pour chaque étude. La méthode de calcul des paramètres de solubilité proposée par Hansen <sup>[23-24]</sup>, est utilisée dans cette étude. Il identifia 3 contributions majeures à l'énergie cohésive du système : une contribution non polaire (ou dispersive)  $E_d$ , une contribution polaire  $E_p$  et une contribution issue des liaisons hydrogènes  $E_h$ . Ces 3 effets contribuent à l'énergie cohésive du système  $E_{coh}$  tel que :

$$E_{coh} = E_d + E_p + E_h \quad (8)$$

Le paramètre de solubilité total est alors exprimé selon l'équation suivante:

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (9)$$

Chaque solvant et chaque polymère peuvent alors être caractérisés par ces 3 composantes qui sont calculées comme suit selon van Krevelen <sup>[23]</sup> à partir du volume molaire:

$$\delta_d = \frac{\sum_i F_{di}}{V} \quad (10)$$

$$\delta_p = \frac{\sum_i F_{pi}^2}{V} \quad (11)$$

$$\delta_h = \frac{\sum_i F_{hi}}{V} \quad (12)$$

Avec  $F_{di}$ ,  $F_{pi}$  et  $F_{hi}$ , les contributions respectives des forces de dispersion, des interactions dipôle-dipôle et des liaisons hydrogène.  $V$  correspond au volume molaire.

Les tables fournies par Hansen <sup>[24]</sup> permettent ainsi de calculer les paramètres de solubilité des polymères en tenant compte du nombre de motifs PE et PEG dans les homopolymères et copolymères étudiés comme présenté dans le Tableau V. Les valeurs de  $\delta$  des homopolymères sont en accord avec les valeurs issues de la littérature: le paramètre de solubilité du polyéthylène selon Hansen a été mesuré par Vocks <sup>[25]</sup> égal à 16,4 et par Small <sup>[26]</sup> égal à 16,6. Le paramètre de



solubilité du polyéthylène oxide a été calculé par Di Paola-Baranyi <sup>[27]</sup> à 20,2 et par Forster <sup>[28]</sup> égal à 21,6 pour un PEG de masse 8000 g.mol<sup>-1</sup> et égal à 21,5 pour un PEG de masse 10000 g.mol<sup>-1</sup>. Les différences observées avec les valeurs issues de la littérature peuvent être dues aux différentes masses molaires des polymères utilisés, qui influent directement sur le nombre de motifs présents dans le polymère et donc sur la contribution de chaque groupement.

[cal.cm <sup>-3</sup> ] <sup>1/2</sup>	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta$
<b>COP A</b>	19,1	2,2	4,1	<b>19,6</b>
<b>COP B</b>	18,8	2,9	4,7	<b>19,6</b>
<b>COP C</b>	17,6	5,2	6,2	<b>19,4</b>
<b>COP D</b>	16,1	7,9	7,7	<b>19,5</b>
<b>PEG 400</b>	16,2	10,1	8,7	<b>21,0</b>
<b>PEG 2050</b>	17,7	11,0	9,1	<b>22,7</b>
<b>PE 1700</b>	17,7	0,0	0,0	<b>17,7</b>

TABLEAU V. Paramètres de solubilité des homopolymères et copolymères calculés selon la méthode de Hansen <sup>[24]</sup> et van Krevelen <sup>[23]</sup>.

Le polyéthylène étudié PE 1700 comporte uniquement une composante dispersive ce qui indique qu'il représentera le bloc du copolymère le plus difficile à dissoudre dans l'eau à température ambiante. Il est intéressant de remarquer une première influence de la composition des copolymères PE-b-PEG sur leur solubilité. Bien que les COP A, B, C et D présentent des paramètres de solubilité très proches, leur dissolution va néanmoins dépendre de la composition des copolymères. A partir des valeurs obtenues dans le Tableau V il est ainsi possible de choisir un solvant adapté pour la dissolution des copolymères en cherchant un solvant dont le paramètre de solubilité est le plus proche des paramètres de solubilité des copolymères. Les paramètres de solubilité de quelques solvants selon Hansen <sup>[29]</sup> sont donnés dans le Tableau VI.

[cal.cm <sup>-3</sup> ] <sup>1/2</sup>	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta$
<b>Acétone</b>	15,5	10,4	7	<b>20,1</b>
<b>Ethanol</b>	19,4	8,8	15,8	<b>26,5</b>
<b>Eau</b>	15,5	16	42,4	<b>47,9</b>
<b>Toluène</b>	18	1,4	2	<b>18,2</b>
<b>Tétrahydrofurane</b>	16,8	5,7	8	<b>19,4</b>

TABLEAU VI. Paramètres de solubilité de solvants selon Hansen <sup>[29]</sup>.

Selon les données de Hansen, le THF, le toluène et l'acétone sont les solvants qui présentent les paramètres de solubilité les plus proches de ceux des copolymères. Cependant la composante dispersive de l'acétone est la plus éloignée de celles des copolymères et homopolymères. Bien que le toluène soit adapté pour la dissolution du PE en raison de ses faibles composantes polaires, il ne sera pas retenu car elles sont trop éloignées des composantes polaires des homopolymères PEG et des copolymères riches en PEG. Le meilleur compromis pour dissoudre à la fois les homopolymères et les copolymères à blocs semble ainsi être le THF. Pour l'étude de films minces de PE-b-PEG adsorbés sur substrat modèle, le polymère devra être déposé de manière rapide pour éviter toute altération de la surface chimiquement modifiée par le solvant. Le tétrahydrofurane présente une volatilité importante qui convient au dépôt du copolymère à partir d'une solution.

Des solutions de concentration  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de copolymère dans le THF sont choisies pour obtenir des films minces pour la caractérisation par spectroscopie infrarouge PM-IRRAS et la microscopie à force atomique. Cette concentration est suffisante pour que le polymère recouvre la surface de façon homogène et soit détecté par le spectromètre sans altérer la réflectivité de la surface. Des analyses de spectroscopie infrarouge PM-IRRAS ont été effectuées avec des dépôts sur des surfaces aluminium issus de concentrations inférieures ( $1 \text{ g.L}^{-1}$  et  $2 \text{ g.L}^{-1}$ ) mais la quantité de polymère déposée n'était pas assez importante pour que le spectre soit exploitable.

### *III.2.2. Spin-coating*

Des films minces de copolymère PE-b-PEG sont déposés sur les substrats modèles décrits en II.1 à l'aide d'un spin-coater *Sheen 110N* à partir de solutions de concentration  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de copolymère dissout dans le THF. Le principe du spin-coater repose sur l'enduction centrifuge qui est une technique de déposition de films minces sur un substrat. Le substrat solide est maintenu par un adhésif sur un plateau tournant et quelques gouttes de solution de copolymère sont déposées de façon à recouvrir la surface. Le plateau tourne alors avec une vitesse et pendant une durée qui influent directement sur l'épaisseur de la couche déposée. Une vitesse de 1000 tours par minute maintenue pendant 30 secondes a été choisie pour effectuer les dépôts. Une fois le solvant totalement évaporé, les échantillons sont prêts à être caractérisés pour l'étude de l'effet de l'adsorption et de l'influence de la chimie du substrat par spectroscopie infrarouge PM-IRRAS et AFM. L'épaisseur du film mince, environ 120 nm, a été vérifiée sur un wafer de Si en mesurant la différence d'épaisseur entre le dépôt et le substrat par AFM.

### *III.2.3. Evaporation*

Afin d'accéder à la morphologie des copolymères organisés en solution dans le cadre de l'étude des propriétés aux interfaces liquides, quelques gouttes de solutions de copolymère dans l'eau et dans le THF (concentration variant de 10 mg.L<sup>-1</sup> à 100 mg.L<sup>-1</sup>) sont déposées sur des lames de verre de sorte à les recouvrir complètement. Lorsqu'il y a évaporation totale du solvant, il ne reste sur le substrat que les copolymères qui peuvent alors être caractérisés par AFM.

## **IV. TECHNIQUES D'ANALYSES : ETAT SOLIDE**

La cristallinité et l'orientation préférentielle des blocs PE et PEG des copolymères amphiphiles sont analysées à l'état massique par analyse calorimétrique différentielle à balayage, microscopie optique ainsi que par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier en mode ATR. L'influence de l'adsorption et de la chimie du substrat sur ces mêmes propriétés sont mises en évidence par la caractérisation des copolymères PE-b-PEG en film mince par microscopie à force atomique et spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS. Ces différentes techniques de caractérisation des propriétés aux interfaces solides des copolymères PE-b-PEG sont détaillées dans cette partie.

### IV.1. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

#### *IV.1.1. Principe*

L'analyse calorimétrique différentielle est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques d'un polymère. Une cellule de mesure DSC est constituée d'une enceinte (four) dont la température approximativement homogène est croissante ou décroissante selon le programme choisi. Elle contient un échantillon à analyser dans un creuset, un creuset de référence vide, ainsi que deux thermocouples situés respectivement sous l'échantillon et sous la référence. Toute transformation, physique ou chimique, exo- ou endothermique de l'échantillon, est compensée par une variation du flux de chaleur au sein du calorimètre afin de maintenir les températures de l'échantillon et de la référence égales lors d'un programme de température.

#### *IV.1.2. Appareillage*

Les analyses calorimétriques sont effectuées avec un appareil *DSC Q200 TA Instruments*, couplé au logiciel *TA Instrument Explorer* pour l'acquisition des données et au logiciel *TA Analysis* pour l'analyse des thermogrammes. L'appareil est performant entre -80°C et 800°C et permet de

généraliser des gradients de température 2 à 20°C.min<sup>-1</sup>. Les creusets en aluminium sont non percés, fermés hermétiquement et contiennent entre 3 mg et 10 mg de matière à analyser. Deux cycles thermiques composés d'une rampe de chauffe allant de -80°C à 160°C à 10°C.min<sup>-1</sup> et d'une rampe de refroidissement allant de 160°C à -80°C (rampe 20°C.min<sup>-1</sup>) sont appliqués à chaque échantillon polymère étudié. Le premier cycle permet d'annuler l'histoire thermique de l'échantillon et le second cycle de déterminer les transitions thermiques du matériau. La plage de température appliquée permet de balayer les températures de fusion et de cristallisation des deux blocs PE et PEG des copolymères. La vitesse plus lente lors de la rampe de chauffage permet d'obtenir une bonne définition des pics endothermiques caractéristiques de la fusion des polymères semi-cristallins et de mesurer ainsi leur taux de cristallinité. La reproductibilité a été effectuée sur 3 échantillons différents.

### IV.1.3. Intérêt

Dans le cadre de cette thèse, cette technique sera utilisée pour déterminer les températures caractéristiques des transitions thermiques apparaissant lors des rampes de chauffe et de refroidissement décrites ci-dessus, ainsi que le taux de cristallinité de chaque bloc semi-cristallin PEG et PE des copolymères PE-b-PEG.

### Fusion

La DSC est utilisée pour déterminer la température de fusion des copolymères semi-cristallins [30]. Lors du balayage en température, le pic endothermique de la fusion des cristaux permet de déterminer les températures caractéristiques  $T_{f\text{initiale}}$  (fusion des premiers cristaux),  $T_{f\text{max}}$  et  $T_{f\text{finale}}$  (fusion des derniers cristaux) à partir d'une courbe telle que celle présentée en Figure 6. Pour  $T > T_{f\text{finale}}$ , le polymère est 100% amorphe. Les macromolécules sont alors dans un état fondu caractérisé par une mobilité moléculaire très élevée.

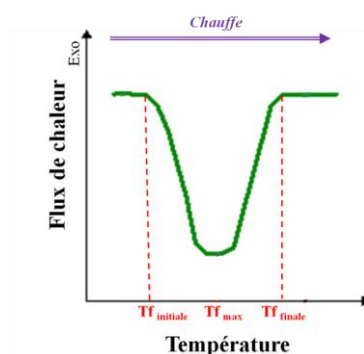


Fig.6. Schéma d'un endotherme de fusion.

### *Mesure du taux de cristallinité*

Si l'échantillon ne cristallise pas pendant le chauffage, le pic de fusion correspond à la fusion des cristaux présents dans le polymère et il est alors possible de mesurer la proportion de phase cristalline dans les copolymères. La proportion de phase cristalline d'un polymère donné est appelée taux de cristallinité. Le taux initial de cristallinité de l'échantillon avant analyse est donné par l'équation (13) suivante:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (13)$$

Avec  $\Delta H_f^0$  l'enthalpie de fusion du matériau théoriquement 100% cristallin.

Le taux de cristallinité des blocs PE et PEG seront déterminés à partir des enthalpies de fusion obtenues par intégration des pics de fusion du bloc PE et PEG respectivement. L'enthalpie de fusion du PE théoriquement 100% cristallin utilisée pour le calcul est égale à  $285 \text{ J.g}^{-1}$  [31], et celle du PEG égale à  $196,8 \text{ J.g}^{-1}$  [32-33].

### *Cristallisation*

La cristallisation d'un polymère est un phénomène exothermique qui se produit généralement au cours du refroidissement et qui est caractéristique des macromolécules passant d'un état désordonné (amorphe) à un agencement bien régulier dans le cristal [30]. Lors du balayage en température, le pic exothermique de cristallisation permet de déterminer les températures caractéristiques  $T_{c_{\text{initiale}}}$  (formation des premiers cristaux),  $T_{c_{\text{max}}}$  et  $T_{c_{\text{finale}}}$  (formation des derniers cristaux) à partir d'une courbe telle que celle présentée en Figure 7.

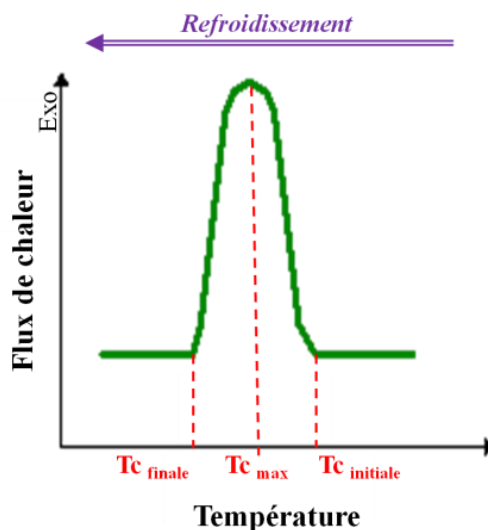


Fig.7. Schéma d'un exotherme de cristallisation.

Les transitions thermiques des blocs pourront être comparées avec celles obtenues pour les homopolymères afin de déterminer l'influence mutuelle de chaque bloc sur leur organisation. Ces résultats pourront être appuyés par une observation des copolymères par microscopie optique en lumière polarisée couplée avec une cellule chauffante.

### IV.2. La microscopie optique couplée avec une cellule chauffante

#### *IV.2.1. Principe*

##### *Observation en mode transmission avec lumière polarisée*

Un faisceau de lumière est composé d'un train d'ondes multiples dont les champs électriques sont orientés dans toutes les directions perpendiculaires à l'axe de propagation. Certains dispositifs, appelés polariseurs, ont la propriété de filtrer la lumière en conservant une seule direction du champ électrique (voir Figure 8). La lumière est alors dite polarisée.

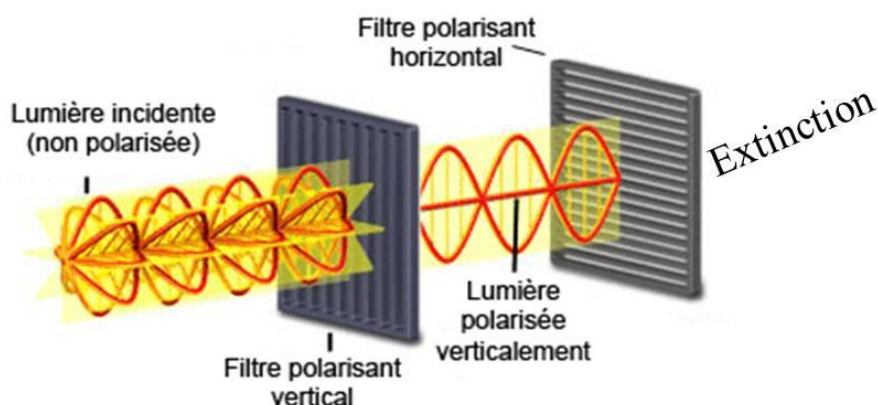


Fig.8. Représentation schématique d'un faisceau lumineux passant à travers deux polariseurs croisés.

Après la traversée d'un second polariseur en position croisée par rapport au premier, le champ électrique est totalement arrêté. Si l'on introduit entre les deux polariseurs un cristal biréfringent, la lumière peut à nouveau passer, en fonction de l'orientation du cristal entre les deux polariseurs. En effet les cristaux ont la propriété de modifier la polarisation de la lumière. L'origine de ce phénomène vient de la structure anisotrope des cristaux : la lumière polarisée se propage différemment à l'intérieur de la matière selon l'orientation du cristal. Il en résulte qu'à la sortie du cristal, la lumière est doublement polarisée selon les deux axes principaux de biréfringence du cristal. De cette façon, un cristal apparaît lumineux et coloré sur fond noir. Dans le cas des polymères cristallisant sous forme de sphérolites, une croix de Malte caractéristique est observée (voir Figure 9 du Chapitre I).

### IV.2.2. Appareillage

Les copolymères PE-b-PEG à l'état massique déposés en films épais sur des lames de verre (voir III. *Dépôt de films PE-b-PEG*) sont observés en utilisant un microscope optique *Olympus BX51* en mode transmission avec polariseurs. Les grossissements x50, x100 et x500 sont utilisés selon la taille des structures observées et la résolution de l'image. Afin d'observer les échantillons lors du chauffage et du refroidissement, les films épais déposés sur des lames de verre sont placés dans une cellule chauffante *Linkam LTS350* couplée au microscope. La cellule est contrôlée en température grâce à l'unité de contrôle *Linkam TP94*. Les différentes étapes liées à la fusion des copolymères sont enregistrées lors d'une rampe de chauffe à 10°C/min à partir de la température ambiante jusqu'à 120°C (supérieure à la température de fusion des copolymères). Un palier isotherme à 120°C est appliqué pendant 1 heure afin de laisser le temps aux copolymères de s'organiser et d'atteindre un état stable à l'état fondu. Une rampe de refroidissement est ensuite

appliquée à 2°C/min depuis 120°C jusqu'à la température ambiante. Une caméra couplée au logiciel d'acquisition d'images *Cell^A* permet d'enregistrer les phénomènes observés durant ces cycles thermiques. La reproductibilité a été effectuée sur 3 échantillons différents.

### *IV.2.3. Intérêt*

La morphologie et la cinétique de croissance des structures cristallines des copolymères PE-b-PEG à l'état massique sont mises en évidence par la microscopie optique. Les étapes-clés de la fusion et de la cristallisation des copolymères sont révélées grâce au couplage du microscope avec une cellule chauffante en appliquant une rampe de chauffe et de refroidissement contrôlée. Le contrôle de la vitesse de chauffe et de refroidissement permet notamment de compléter les résultats des analyses DSC effectuées sur les mêmes polymères à l'état massique. L'observation par transmission en lumière polarisée représente l'outil idéal pour mettre en évidence les parties amorphes et cristallines des copolymères semi-cristallins étudiés. A partir des enregistrements vidéo, la taille des structures cristallines ainsi que leur vitesse de croissance sont déterminées.

### IV.3. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un matériau. Elle permet d'obtenir des informations telles que la structure chimique des macromolécules et les interactions intra- ou intermoléculaires du matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.

Dans un spectromètre infrarouge, le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité modulée par la différence de marche générée par le miroir mobile relativement au miroir fixe. Cet interférogramme est ensuite converti de l'espace des distances à l'espace des fréquences (spectre infrarouge) par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.



La grande diversité des montages expérimentaux permettant la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit son état physique ou de surface, est un atout dans le cadre de cette thèse :

- ✓ Le montage en réflexion totale atténuée (ATR) permet d'analyser les copolymères solides à l'état massique.
- ✓ Le montage en transmission permet de suivre les modifications spectrales des copolymères lors d'une rampe de chauffe via le couplage avec une cellule chauffante.
- ✓ Le montage PM-IRRAS permet de caractériser les films minces déposés sur les substrats modèles.

### *IV.3.1. Réflexion Totale Atténuée (ATR)*

#### IV.3.1.1. Principe et appareillage

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflexion totale atténuée (ATR) est un outil simple et rapide pour l'étude des polymères <sup>[34-37]</sup> et particulièrement l'étude de la cristallinité <sup>[38-39]</sup> et des modifications spectrales induites par des conformations de chaînes <sup>[40-41]</sup>.

L'analyse ATR s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. L'échantillon est placé sur un cristal transparent en infrarouge mais d'indice de réfraction élevé et supérieur à celui de l'échantillon analysé. Le faisceau infrarouge qui traverse le cristal va ainsi subir une réflexion totale à l'interface cristal échantillon puis est dirigé vers le détecteur <sup>[42]</sup>. Toutefois, à l'interface cristal/échantillon, une partie de l'onde appelée onde évanescente, va pénétrer dans l'échantillon en contact avec le cristal d'une profondeur comprise entre 0,5  $\mu\text{m}$  et 5  $\mu\text{m}$  (voir Figure 9). Une partie de l'onde lumineuse va ainsi être absorbée par l'échantillon et la réflexion totale sera ainsi dite atténuée. La profondeur de pénétration de l'onde évanescente dépend directement de la longueur d'onde, de l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale du cristal et des indices de réfraction du cristal et de l'échantillon <sup>[43]</sup>. A l'intérieur de l'échantillon la décroissance de l'amplitude de l'onde est exponentielle. La profondeur de pénétration correspond à une atténuation de  $\frac{1}{e}$  du champ électrique de l'onde incidente. Le spectromètre mesure alors les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe ainsi que l'intensité correspondante.

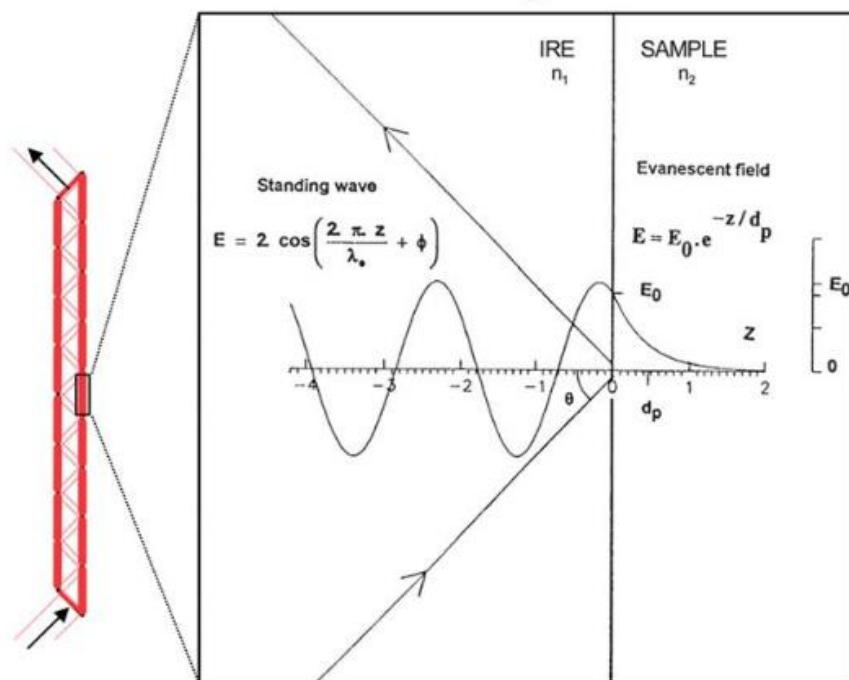


Fig. 9 Représentation schématique des réflexions internes multiples dans l'élément de réflexion interne (IRE ou cristal ATR) dans le cas de la spectroscopie à réflexion totale atténuée (ATR). Dans l'échantillon (SAMPLE) la décroissance de l'onde est exponentielle avec la distance  $z$  depuis la surface de l'IRE.  $E_0$  représente l'intensité de champ à l'interface,  $d_p$  la profondeur de pénétration,  $n_1$  l'indice de réfraction de l'IRE et  $n_2$  l'indice de réfraction de l'échantillon <sup>[44]</sup>.

Les polymères à l'état massique sont analysés tels quels, sous forme de paillettes, de granulés ou de poudre (voir Tableau I). L'appareil utilisé est un spectromètre *Bruker Vertex 70*. Les spectres sont obtenus sur un domaine spectral allant de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cinquante scans sont appliqués à chaque échantillon avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . La reproductibilité est vérifiée sur 3 échantillons différents pour chaque polymère analysé. Les spectres sont analysés par le logiciel *OPUS*. Différents traitements sur les spectres IR obtenus sont appliqués dans le but d'obtenir une qualité spectrale optimale pour l'interprétation des résultats. Des effets de diffusion, de diffraction ou de distorsion chromatique sont des effets pouvant apparaître lorsqu'un rayon infrarouge passe à travers un polymère. Une partie de la lumière est ainsi déviée et n'atteint pas le détecteur ce qui conduit à une déviation de la ligne de base plus ou moins importante. Une correction de la ligne de base est alors appliquée dans le but de corriger cette déviation. Les fréquences auxquelles apparaissent les bandes d'absorption sont déterminées à partir de la dérivée seconde du spectre infrarouge. Cette fonction mathématique améliore la détection des pics mal résolus permettant d'obtenir une information plus précise et mieux définie des maxima des pics. Ces traitements sont appliqués pour tous les spectres IR obtenus au cours de cette thèse. La reproductibilité a été effectuée sur 3 échantillons différents.

### IV.3.1.2. Intérêt

Pour comprendre les effets d'adsorption et des interactions entre les chaînes à l'état adsorbé, il est nécessaire de comprendre au préalable l'organisation de ces copolymères à l'état massique qui est caractérisé par la spectroscopie en mode ATR. Les modes de vibration des polymères et molécules de l'étude seront décrits dans le chapitre suivant.

### IV.3.2. Transmission couplée avec une cellule chauffante

#### IV.3.2.1. Principe et appareillage

Ce mode de mesure nécessite impérativement l'utilisation de supports transparents en infrarouge afin de permettre la transmission du rayon infrarouge. Le KBr est choisi dans cette étude car il peut être mélangé avec le polymère en poudre et présente l'avantage d'être totalement transparent dans la région du moyen infrarouge. Ainsi, l'analyse en transmission présente l'avantage d'être parfaitement quantitative. L'absorbance est ainsi proportionnelle à la concentration en espèces absorbantes selon la loi de Beer-Lambert suivante :

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon \times l \times C \quad (14)$$

Plusieurs facteurs doivent être pris en considération dans la préparation des échantillons pour la spectroscopie en transmission comme la concentration de polymère dans la pastille ou l'épaisseur. Une concentration trop élevée pourrait saturer le signal tandis qu'une concentration trop faible ne permettrait pas d'accéder à toutes les bandes d'adsorption du matériau. L'épaisseur de la pastille doit être ni trop épaisse, auquel cas la transmission des rayons est insuffisante, ni trop fine auquel cas la pastille est mécaniquement trop fragile. Deux à trois milligrammes de polymère sous forme de paillettes, de poudre ou de granulés sont broyés à l'aide d'un mortier en agate pour obtenir une poudre fine et homogène. La poudre obtenue est mélangée à 200 mg de KBr préalablement séché. Le KBr est séché 24h à 80°C pour être complètement sec et éviter l'apparition de pics d'eau dans les spectres IR. Une fois séché, le KBr est placé dans un dessiccateur et est utilisé dans un délai de 3 heures. Des pastilles sont mises en forme à partir de ce mélange à l'aide d'une pastilleuse.

Les pastilles obtenues sont visuellement homogènes, sans fissures, et présentent une épaisseur de 2 mm en moyenne.

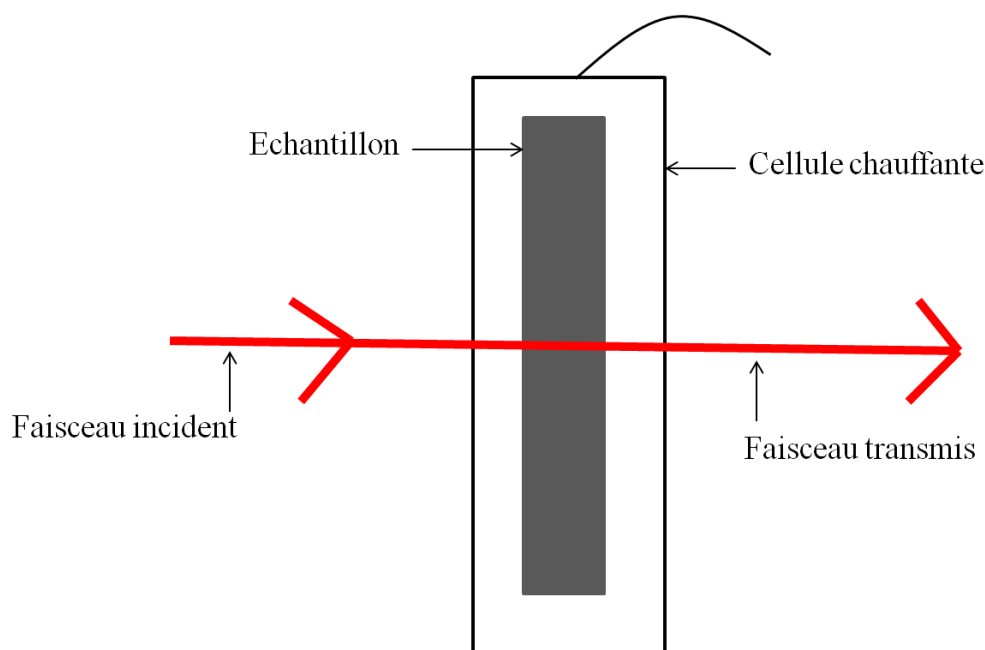


Fig. 10 Représentation schématique de la spectroscopie infrarouge en mode transmission couplé avec une cellule chauffante.

Les copolymères incorporés dans des pastilles KBr sont analysés par spectroscopie infrarouge en transmission à l'aide d'un spectromètre *Vertex 70* de marque *Bruker* et équipé d'un module de mesure vertical permettant d'accueillir une cellule chauffante *Linkam LTS350, T95-HS*. La pastille est alors posée à l'intérieur de la cellule chauffante, le rayon infrarouge traverse la cellule grâce à des fenêtres en  $\text{BaF}_2$  puis atteint la pastille. La pastille est chauffée depuis la température ambiante jusqu'à  $120^\circ\text{C}$ , au-delà de la température de fusion des deux blocs PE et PEG des copolymères à une vitesse de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . Durant cette rampe, un spectre est acquis tous les degrés, soit toutes les 30 secondes. Le spectre lors du refroidissement n'a pas été enregistré. La température dans la cellule Linkam a été enregistrée toutes les 30 secondes, ce qui permet d'attribuer une température réelle à chaque spectre.

Pour chaque température, le spectre obtenu résulte de la moyenne de 4 acquisitions avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  sur une plage allant de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ . La reproductibilité des spectres obtenus est estimée satisfaisante lorsque 2 spectres provenant de 2 échantillons différents sont quasi superposables. Le logiciel *OPUS* est utilisé pour le traitement spectral. Une mesure de référence avec une pastille de KBr pure est effectuée avant chaque mesure et pour chaque température. Aucune différence n'a été observée, montrant qu'il ne semble pas y avoir d'interactions entre le KBr et le polymère. Le spectre obtenu à température ambiante a été comparé au spectre obtenu à l'état massique par spectroscopie infrarouge en mode ATR au préalable.

### IV.3.2.2. Intérêt

Certaines bandes du spectre infrarouge des copolymères PE-b-PEG correspondent aux parties amorphes ou cristallines des blocs PE et PEG. Lorsque la cristallinité du copolymère change, des modifications spectrales en termes d'intensité, de largeur à mi-hauteur et de position de ces bandes peuvent être observées. Pour identifier ces bandes relatives à la cristallinité du copolymère et les différencier des modifications spectrales liées exclusivement à des orientations moléculaires dues à des phénomènes d'adsorption par exemple, les copolymères vont être chauffés au-delà de leur température de fusion afin de suivre l'évolution de ces modifications en fonction de la température par spectroscopie. Les spectres des copolymères semi-cristallins à l'état plus ou moins cristallin et complètement amorphe sont ainsi obtenus.

### IV.3.3. *Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS)*

Dans le cas d'analyses de couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur, la spectroscopie FTIR décrite ci-dessus atteint des limites de sensibilité et de détectivité. D'autres techniques spectroscopiques qui permettent d'améliorer la détectivité des absorptions de surface sont alors utilisées comme la spectroscopie infrarouge de Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS) qui permet une analyse qualitative et quantitative de l'orientation et de la conformation des molécules par rapport à la surface. On retrouve notamment cette technique dans l'étude de la géométrie et la nature des interactions de molécules adsorbées <sup>[43]</sup>, de films de Langmuir <sup>[44]</sup> ou d'analyses de surfaces et de revêtements <sup>[45]</sup>.

#### IV.3.3.1. Principe de l'IRRAS

La spectroscopie IRRAS est basée sur l'anisotropie du champ électrique sur une surface métallique. Lorsqu'une onde électromagnétique est réfléchi sur une surface métallique, le vecteur champ électrique du faisceau incident subit un changement de phase dépendant à la fois de l'angle d'incidence et l'état de polarisation de la lumière. On distingue 2 états de polarisation de l'onde incidente comme décrit sur la Figure 11:

- La polarisation p, parallèle au plan d'incidence (et donc perpendiculaire à la surface) et de vecteur  $E_p^i$ .
- La polarisation s, perpendiculaire au plan d'incidence (et donc parallèle à la surface) et de vecteur  $E_s^i$ .

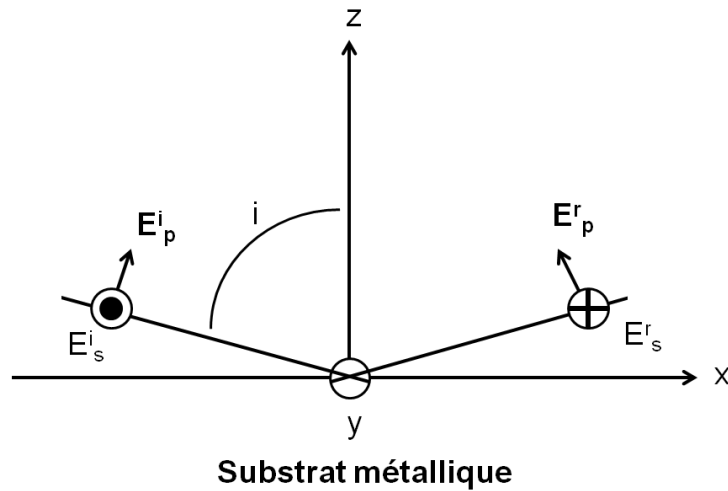


Fig.11 Vecteurs du champ électrique incident et réfléchi sur un substrat métallique pour une incidence rasante selon l'état de polarisation initiale (s ou p) <sup>[47]</sup>.

La Figure 12 décrit la variation du déphasage subi par ces composantes en fonction de l'angle d'incidence entre les ondes incidentes et réfléchies sur une surface métallique pour les polarisations parallèle p et perpendiculaire s du champ électrique. La composante s présente un déphasage proche de  $180^\circ$  quel que soit l'angle d'incidence. La composante p subit un déphasage qui varie avec l'angle d'incidence, ce qui signifie que le champ électrique total ( $E^i_s + E^r_s$ ) est nul à la surface du métal. Cette variation est d'autant plus forte que l'angle d'incidence est proche d'une incidence rasante. Ainsi l'intensité de la composante z du champ électrique ( $E_{p,z}$ ) est non nulle au voisinage du métal et est exaltée pour un angle d'incidence proche de  $80^\circ$  (voir Figure 13).

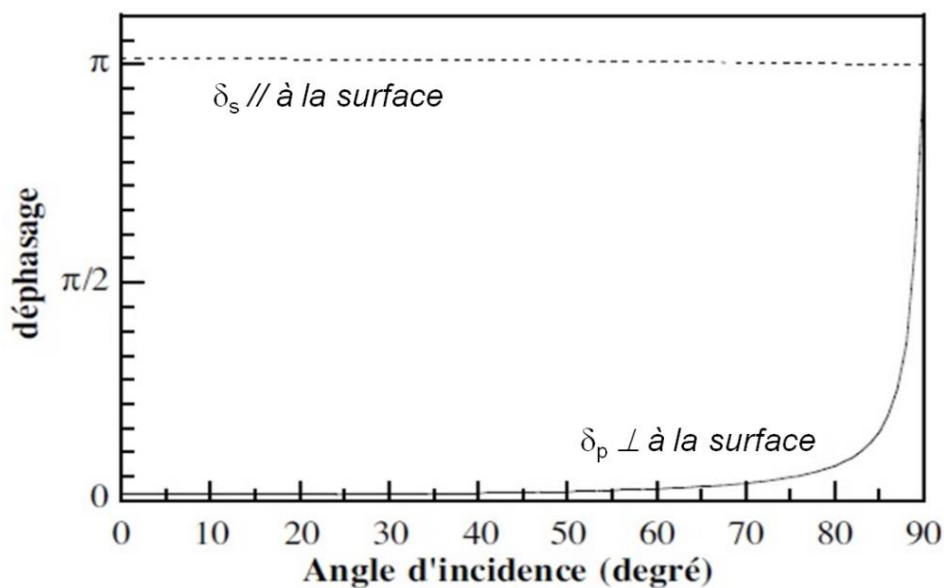


Fig.12 Variation du déphasage des deux composantes s et p du champ électrique en fonction de l'angle d'incidence <sup>[47]</sup>.

Le principe de la spectroscopie infrarouge IRRAS repose sur plusieurs points <sup>[48]</sup> :

- Une dépendance de la réponse spectrale aux constantes optiques des couches analysées et du substrat.
- Une amplification de la composante parallèle à la surface pour un angle d'incidence proche de 80°.
- Une interaction entre rayon infrarouge et les molécules des couches analysées qui a lieu uniquement entre la composante parallèle du champ électrique et les moments de transition dipolaire.

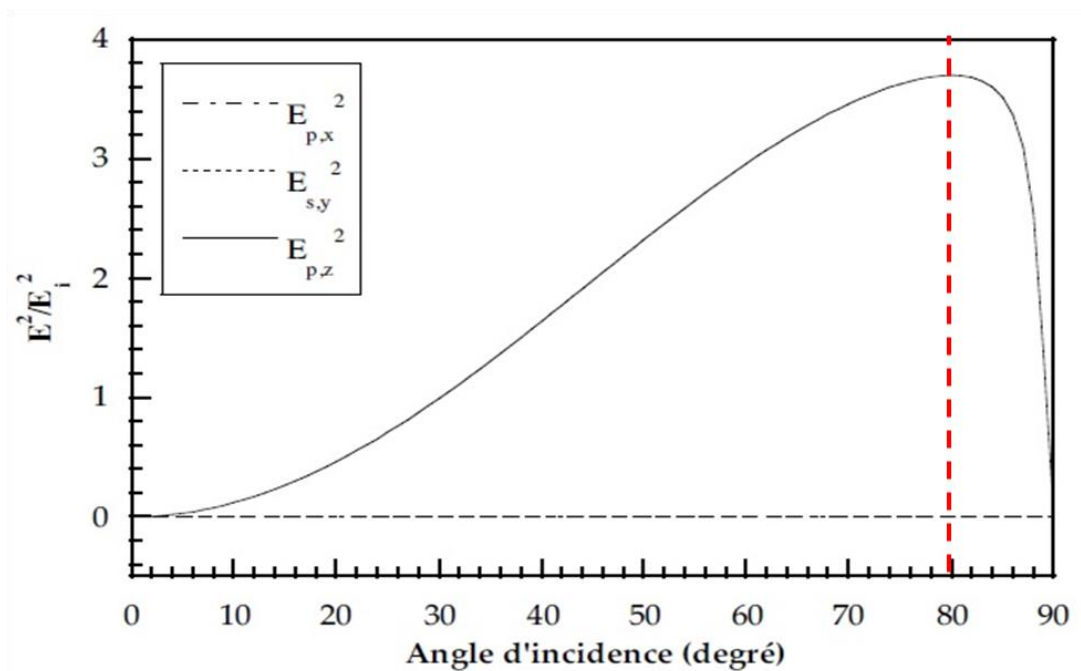


Fig.13 Intensité des composantes du champ électrique à la surface d'un substrat d'or en fonction de l'angle d'incidence <sup>[47]</sup>.

La spectroscopie infrarouge en incidence rasante IRRAS est ainsi devenue une méthode très utilisée pour l'étude de films minces sur substrats métalliques. L'anisotropie et l'exaltation du champ électrique à la surface du métal sont exploitées pour accéder aux informations sur l'orientation et la conformation des molécules à la surface. Le spectre IRRAS est obtenu lorsque l'on normalise le spectre de réflectivité de la couche étudiée  $R_p(d)$ , d'épaisseur  $d$ , par le spectre de réflectivité du substrat seul  $R_p(0)$  avec :

$$Rp = \frac{E_p^{r^2}}{E_p^{i^2}} \quad (15)$$

Le signal IRRAS normalisé est alors obtenu:

$$S_{IRRAS}(d) = 1 - \frac{R_p(d)}{R_p(0)} \quad (16)$$

L'enregistrement non simultané des deux spectres induit des variations dues à l'environnement et à l'instabilité temporelle du montage optique, ce qui altère la qualité du spectre. Pour s'affranchir de ces inconvénients et obtenir une détectivité suffisante pour des couches minces de très faibles épaisseurs (typiquement  $< 300 \text{ \AA}$ ), la spectroscopie infrarouge PM-IRRAS est utilisée.

### IV.3.3.2. Principe du PM-IRRAS

La spectroscopie de Réflexion-Absorption par Modulation de Polarisation, aussi appelée PM-IRRAS, est une technique de spectroscopie infrarouge qui consiste à détecter un rayon infrarouge réfléchi sur une surface après sa polarisation et double modulation. Cette technique permet d'améliorer la détection des absorptions de surface en distinguant les absorptions polarisées de surface des absorptions isotropes de l'échantillon et repose sur trois principes <sup>[43],[49]</sup>:

- 1) La réflectivité en lumière polarisée et sous incidence rasante IRRAS.
- 2) La modulation de la polarisation du faisceau incident entre les polarisations p (dans le plan d'incidence) et s (normale au plan d'incidence) au moyen d'un modulateur photoélastique (PM).
- 3) Le traitement du signal qui permet de filtrer, démoduler et traiter mathématiquement le signal reçu par le détecteur.

La différence de réflectivité entre les deux états de polarisation est caractéristique des couches adsorbées en surface. En conséquence des règles de sélectivité induites par la modulation de la polarisation du faisceau et après traitement mathématique des signaux, la sensibilité des mesures est améliorée et le bruit du signal fortement réduit. Avec la normalisation en temps réel du signal de surface, la spectroscopie PM-IRRAS permet de s'affranchir des fluctuations temporelles du montage optique et de l'échantillon.



### IV.3.3.3. Appareillage

Le montage expérimental utilisé pour l'analyse de films minces de copolymères déposés sur des substrats modèles est présenté en Figure 14.

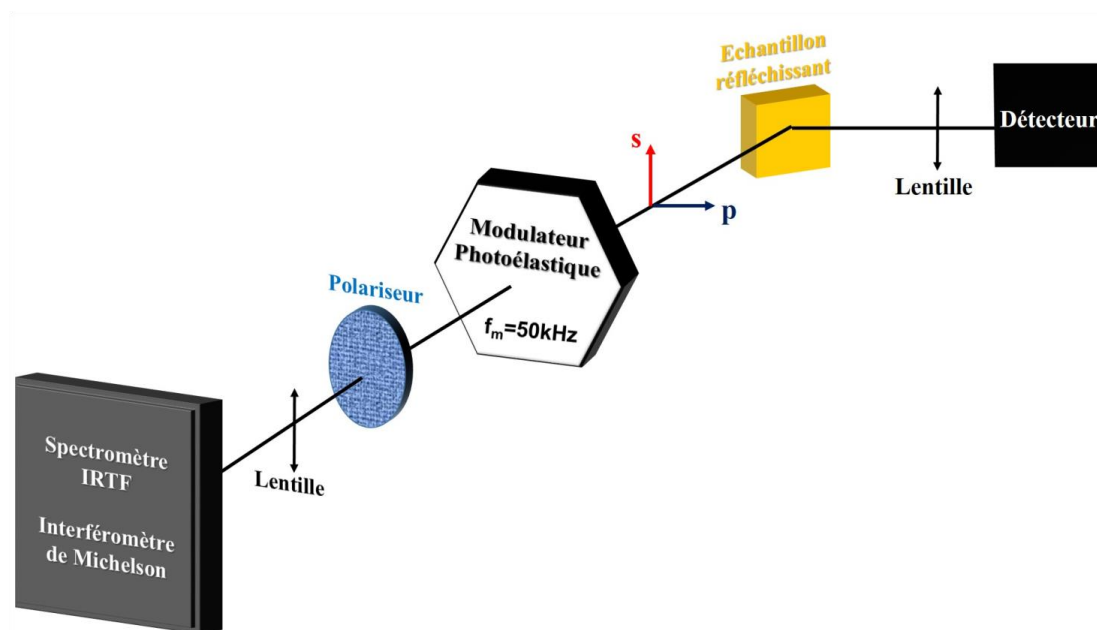


Fig.14 Montage expérimental de la spectroscopie infrarouge PM-IRRAS.

Il est constitué d'un spectromètre IRTF *Vertex 70* de marque *Bruker* couplé à un montage optique à l'extérieur du spectromètre. Le rayon infrarouge est dévié depuis le spectromètre vers le montage optique grâce à un miroir puis est rendu convergent au moyen d'une lentille. Le rayon est ensuite polarisé (s) et passe à travers un modulateur photoélastique *PMA 50* en *ZnSe* qui module la polarisation du faisceau à une fréquence fixe entre des états s et p. L'application d'une tension sinusoïdale de fréquence  $f_m$  (50kHz) au modulateur photoélastique permet de moduler la polarisation du faisceau infrarouge entre les états de polarisation s et p à fréquence fixe égale à  $2f_m$  (100kHz). Le faisceau est alors doublement modulé : en intensité par l'interféromètre de Michelson, et en polarisation par le modulateur photoélastique. Une fois polarisé et modulé, le rayon en incidence rasante est réfléchi sur l'échantillon qui renvoie le signal au détecteur MCT refroidi par azote liquide après focalisation par une lentille *ZnSe*. L'intensité détectée est la somme de 2 signaux,  $I_{BF}$  modulé aux basses fréquences  $f_i$  de l'interféromètre de Michelson, et  $I_{HF}$  modulé à la basse fréquence  $f_i$  de l'interféromètre et à la haute fréquence  $f_m$  du modulateur photoélastique. Une détection synchrone permet de démoduler  $I_{HF}$ . Après démodulation et traitement des signaux, le signal obtenu à la sortie de la détection synchrone est proportionnel à  $(R_p - R_s)$ . On obtient ainsi le signal de réflectivité différentiel normalisé :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s} \quad (17)$$

Les conditions d'acquisition des spectres sont fixées à 1000 scans sous un angle d'incidence du faisceau de 80°, proche d'une incidence rasante, et une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>. Les spectres sont traités par Transformée de Fourier et analysés avec le logiciel *OPUS*. La reproductibilité a été effectuée sur 3 échantillons différents.

#### IV.3.3.4. Intérêt

L'avantage de ce type de montage, en plus du gain en détectivité et du rapport signal sur bruit, est la réduction des effets de dérives, d'instabilités et de pollution due à l'environnement dans les spectres. La facilité d'acquisition est également améliorée par rapport à la spectroscopie IRRAS car aucun spectre de référence n'est nécessaire au préalable. Enfin, les règles de sélectivité de surface impliquent une relation entre l'orientation du moment dipolaire pour un mode de vibration spécifique d'une liaison et l'intensité et la direction de la bande observée sur le spectre. En effet, l'intensité d'une bande d'absorption associée à un mode de vibration  $i$  est proportionnelle à :

$$|\vec{M}_i \times \vec{E}|^2 = |M_i \times E|^2 \times \cos^2 \theta \quad (18)$$

Où  $\vec{M}_i$  est le vecteur moment de transition associé au mode de vibration  $i$  et  $\vec{E}$  est le vecteur champ électrique excitateur. L'intensité d'une bande d'absorption est donc directement reliée à l'angle que fait le moment de transition avec la direction du vecteur champ électrique produit à l'interface. C'est ce qu'on appelle une règle de sélectivité.

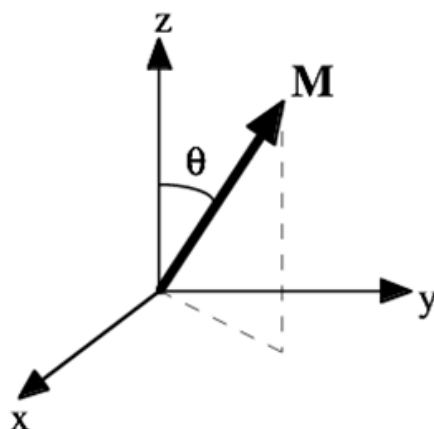


Fig. 15 Orientation ( $\theta$ ) du moment de transition par rapport à la normale à l'interface (axe  $z$ )

[47].

Du fait de la très petite quantité de polymère déposée sur les substrats modèles par spin-coating, de l'ordre de la centaine de nanomètre, la caractérisation de l'interface copolymère PE-b-PEG/substrat solide ne peut se faire avec les techniques de spectroscopie infrarouge conventionnelles et requiert l'utilisation de la spectroscopie infrarouge PM-IRRAS. L'intérêt de l'étude de films minces est de pouvoir mieux comprendre l'organisation de chaque bloc une fois adsorbé sur une surface solide et particulièrement de pouvoir remonter à l'orientation des chaînes macromoléculaires.

### IV.4. La Microscopie à Force Atomique (AFM)

#### *IV.4.1. Principe*

Le microscope à force atomique fait partie des microscopes à sonde locale dont le premier fut le microscope à effet tunnel mis au point en 1982 par Binnig et Rorher<sup>[50]</sup>. Il est alors possible d'imager la surface d'échantillons conducteurs par détection du courant d'électrons qui s'établit entre une pointe conductrice et la surface. Cette technique présente une limite pour l'étude des polymères, elle ne s'applique qu'aux échantillons conducteurs. Pour combler cette lacune Binnig, Quate et Gerber ont mis au point le microscope à force atomique en 1986<sup>[51]</sup>. Une sonde balaye la surface de sorte à avoir une image tridimensionnelle de la surface qui est le reflet de l'interaction sonde-surface. Afin d'imager la surface d'un matériau organique comme les polymères, la sonde est constituée d'un levier (aussi appelé « cantilever »), terminé à son extrémité par une pointe dont l'apex est de dimension nanométrique, le tout monté sur une cale céramique piézo-électrique qui permet à l'échantillon de rester fixe, et au levier d'être mobile. Les forces d'interaction (van der Waals, électrostatiques, friction, répulsion, ionique...) entre les atomes de la pointe et ceux de la surface sont responsables de la déflexion du levier. La déviation du levier est suivie à l'aide d'un faisceau laser dirigé sur la face supérieure du levier, le faisceau est réfléchi par l'extrémité défléchie du levier puis atteint des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. La résolution spatiale obtenue avec cette technique va de quelques dizaines de micromètre au dixième de nanomètre<sup>[51]</sup>. L'image « topographique » obtenue est la reconstruction 3D du signal de déflexion verticale du levier lors du balayage de la surface.

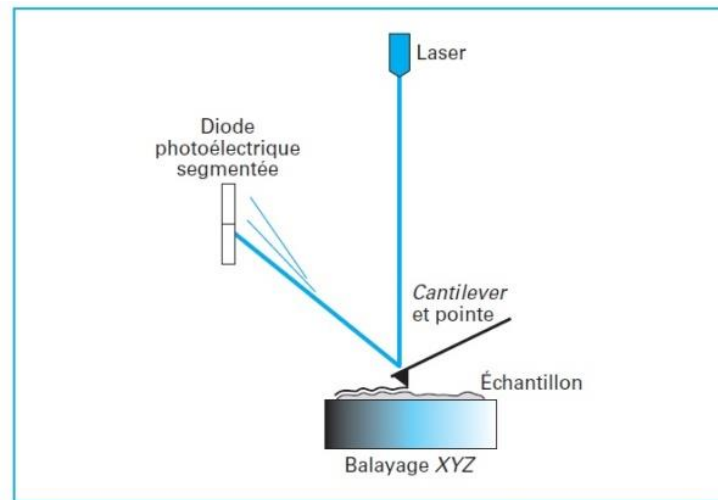


Fig.15 Représentation schématique du principe du microscope à force atomique [52].

Deux types de microscopies à force atomique sont utilisés dans cette thèse :

- La microscopie en mode *contact* où la pointe est placée au contact de la surface étudiée.
- La microscopie en mode *tapping* (appelé également contact intermittent) où la pointe vient au contact de la surface de manière intermittente.

### *Mode contact*

En mode contact, la pointe est maintenue au contact de la surface et l'image topographique est obtenue par mesure de la composante normale à la surface de la force répulsive entre les atomes de la pointe et de la surface. Les interactions de répulsion inter-atomiques sont mises en jeu.

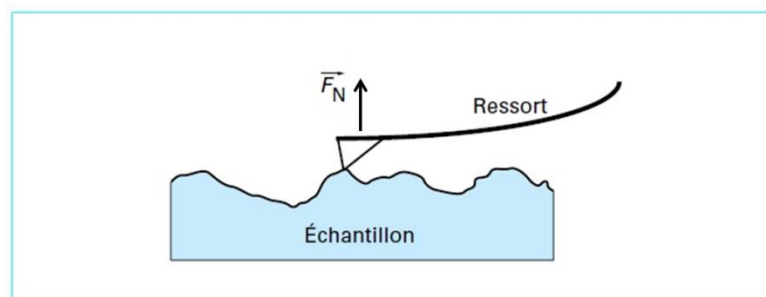


Fig.16 Représentation schématique du principe de l'AFM en mode contact [53].

Trois types d'image peuvent alors être obtenus: hauteur, friction et déflexion [53-54].

- Images de hauteur: la déflexion du levier est maintenue constante lors du balayage de la surface. Le contraste de l'image est dû uniquement au déplacement vertical de la cale piézo-électrique. Cette méthode permet de mesurer des variations en  $z$ , les zones hautes de l'image apparaissent claires et les zones basses sombres.

- Images de déflexion: la hauteur du point d'encastrement du levier par rapport à l'échantillon est maintenue constante, la cale piézo-électrique n'est pas déplacée et la déflexion du levier est enregistrée. La mesure est faite en chaque point de la surface balayée et permet d'obtenir une image tridimensionnelle du relief de la surface.
- Images de friction: les forces de friction intervenant lors du balayage de la pointe sont détectées par mesure des déflexions latérales du bras de levier lorsqu'on balaie la surface perpendiculairement à l'axe du levier. La mesure des forces de friction est utilisée pour imager des zones de propriétés de surfaces (mécaniques, chimiques...) différentes.

### *Mode tapping*

En mode tapping, le bras de levier (et donc la pointe à son extrémité) va osciller librement en étant loin de la surface avec une certaine amplitude  $A_i$  (voir Figure 17). Puis en se rapprochant de la surface, la pointe va entrer en contact de façon intermittente avec la surface à chaque position basse de l'oscillation. Les forces d'attraction de type Van der Waals sont les interactions mises en jeu.

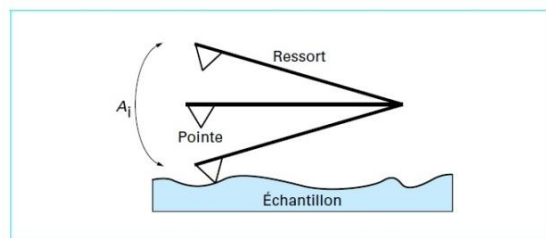


Fig.17 Représentation schématique du principe de l'AFM en mode tapping <sup>[53]</sup>.

Trois types d'image peuvent alors être obtenus: hauteur, amplitude et phase <sup>[53-54]</sup>:

- Images de hauteur: La variation de l'amplitude d'oscillation est maintenue constante en déplaçant verticalement la cale piézo-électrique. Ce déplacement vertical est mesuré en tout point et permet ainsi de suivre la morphologie de surface.
- Images d'amplitude: Au cours du balayage de la surface par la pointe, les variations d'amplitude de la pointe en tout point sont mesurées. L'image d'amplitude met en évidence les variations de pente en tout point de l'échantillon.
- Images de phase: L'image de phase est obtenue par mesure du déphasage entre l'oscillation du bras de levier libre et du bras de levier en interaction avec la surface. Le déphasage est une mesure de la dissipation induite par l'interaction pointe/surface et varie en fonction des propriétés viscoélastiques de la surface.

### IV.4.2. Appareillage

Les images de microscopie à force atomique en mode contact et tapping des films PE-b-PEG adsorbés sur les substrats rigides modèles sont obtenues à l'aide d'un microscope *Bruker Dimension Edge AFM* couplé au logiciel de contrôle et d'acquisition *Nanodrive 8.1*. Les leviers et pointes sont fournis par Veeco Instruments (USA). La fréquence de balayage (lignes/seconde) est de 1 Hz quelle que soit la dimension de la surface balayée. La zone analysée varie de 90  $\mu\text{m}$  x 90  $\mu\text{m}$  (résolution 5,669 points/ $\mu\text{m}$ ) à 3  $\mu\text{m}$  x 3  $\mu\text{m}$  (résolution 170 points/ $\mu\text{m}$ ) en fonction de la taille des structures à observer. Le nombre de points de mesure par ligne est fixé à 512. Dans le mode tapping les images de hauteur, de phase et d'amplitude sont enregistrées. Dans le mode contact, les images de hauteur, de déflexion et de friction sont enregistrées. La reproductibilité des images est vérifiée sur plusieurs endroits de 3 échantillons.

### IV.4.3. Intérêt

La microscopie à force atomique est un outil d'analyse topographique tridimensionnelle des surfaces qui permet dans le cadre de cette étude d'étudier la morphologie des films PE-b-PEG à l'état adsorbé sur des substrats rigides afin de mieux comprendre le processus d'organisation des chaînes de PE et de PEG préalablement mis en évidence par l'analyse conformationnelle réalisée en spectroscopie infrarouge PM-IRRAS et l'influence de la chimie du substrat sur cette organisation. Organisés en solution, les surfactants sont capables de s'organiser en structures bien ordonnées appelées, micelles. Des solutions de copolymères déposées sur des lames de verre et analysées par AFM permettent d'accéder aux propriétés des copolymères en solution comme la concentration micellaire critique et la taille des micelles observées.

## V. TECHNIQUES D'ANALYSES : ETAT SOLUTION

La technique de la goutte pendante offre la possibilité d'obtenir des informations sur la compétition des interactions entre molécules amphiphiles, entre molécules et solvants et entre molécules et le milieu ambiant via la mesure de la tension interfaciale au cours du temps. La morphologie et la taille des structures organisées sont caractérisées par la diffusion dynamique de la lumière et par microscopie à force atomique. Les propriétés viscoélastiques aux interfaces liquide/air et liquide/liquide sont caractérisées par la méthode de la goutte oscillante. Ces différentes techniques de caractérisation des propriétés aux interfaces liquides des copolymères PE-b-PEG sont détaillées dans cette partie.

## V.1. Mesure de la tension superficielle par la méthode de la goutte pendante

### V.1.1. Principe

La méthode de la goutte pendante consiste à mesurer la tension de surface, ou tension interfaciale, à partir de l'analyse de la forme d'une goutte pendue dans un milieu gazeux ou liquide. Cette méthode est très utilisée dans l'étude des phénomènes d'adsorption des polymères <sup>[55-56]</sup> et particulièrement des molécules amphiphiles comme les copolymères à blocs <sup>[57]</sup> afin de mieux comprendre l'organisation micellaire <sup>[58]</sup> et les interactions mises en jeu aux interfaces.

La forme de la goutte résulte de la tension de surface et de la force de gravité. A l'intérieur d'une goutte, une différence de pression s'applique par la tension interfaciale entre la surface extérieure et intérieure. La relation entre cette différence de pressions  $\Delta p$ , les rayons de courbure de la surface  $r_1$  et  $r_2$  et la tension interfaciale  $\gamma$ , est donnée par l'équation de Young-Laplace indiquée sur la Figure 18.

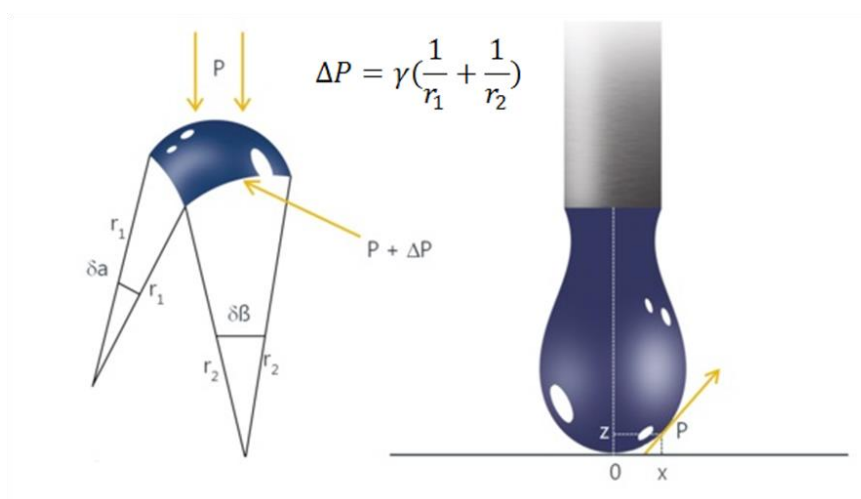


Fig.18 Représentation schématisée du principe de la méthode de la goutte pendante pour la mesure de la tension de surface.

La goutte pendante est ainsi déformée sous l'effet de la gravité et de la pression qui affecte les rayons de courbure. Comme cette pression dépend de la hauteur de la goutte, la courbure de l'interface change dans la direction verticale et donne une forme de « poire » à la goutte pendante. Le décalage de la forme de la goutte par rapport à la forme sphérique est donné par le ratio entre le poids de la goutte et sa tension de surface. Si la différence de densité entre les deux milieux est connue, alors la tension de surface peut directement être mesurée à partir de la forme de la goutte. Lors de l'acquisition de la forme d'une goutte par une caméra, la goutte apparaît sous la forme d'une ombre dans un milieu clair. L'échelle de l'image acquise est d'abord déterminée afin

d'obtenir les dimensions réelles de la goutte. Puis la forme de la goutte est déterminée par analyse des nuances de gris. Un facteur de forme désigné par la lettre B, donne une estimation de la déformation de la goutte induite par l'effet de la gravité et donc de la précision de la mesure. Ce facteur calculé numériquement est considéré comme satisfaisant lorsqu'il est compris en 0,1 et 0,5. La tension interfaciale est calculée à partir de la différence de pression  $\Delta p$  et du facteur de forme B.

### V.1.2. Appareillage

L'appareil commercial *Krüss DSA 100* couplé au logiciel d'acquisition *Drop Shape Analysis* permet de mesurer des tensions de surface de gouttes liquides dans un environnement gazeux ou liquide. Cet appareil est muni d'une source de lumière et d'une caméra permettant de photographier la goutte. Plusieurs études préliminaires ont permis de déterminer les conditions expérimentales optimales à mettre en place, avec comme référence une goutte d'eau dans l'air dont la tension interfaciale est connue et égale à  $72,8 \text{ mN.m}^{-1}$  [59-60]. Le protocole de mesure est alors le même pour chaque solution de copolymère et de concentration différentes. Une seringue *Hamilton 700* est remplie avec des solutions de copolymères dissout dans l'eau pour des concentrations variant de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  (cf III.2.1) et fixée sur l'appareil *Krüss DSA 100*. Une goutte d'un volume variant entre  $20 \text{ }\mu\text{L}$  et  $25 \text{ }\mu\text{L}$  est générée via un capillaire de diamètre 1,8 mm. La goutte peut être soit suspendue dans l'air, soit dans un liquide apolaire selon l'objet d'étude. L'influence du ratio des blocs hydrophiles et hydrophobes des copolymères sur la tension de surface est mise en évidence par des mesures à l'interface eau/air et à l'interface liquide/liquide. L'hexane est choisi dans cette étude car il est non miscible avec l'eau et présente une énergie de surface égale à  $18,4 \text{ mN.m}^{-1}$  dont la composante polaire est nulle [58-59].

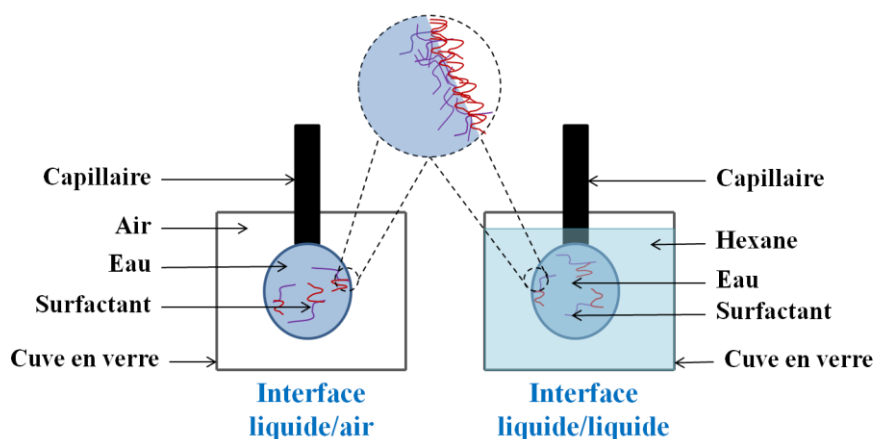


Fig.19 Représentation schématique des montages expérimentaux pour la mesure de la tension de surface par la méthode de la goutte pendante.



La méthode de la goutte pendante repose sur la numérisation du contour de la goutte par traitement d'image. Il est alors impératif de travailler avec un système stable, sans vibrations ni forces extérieures appliquées à la goutte. Pour s'en affranchir, le système est placé dans un caisson en verre fermé par un couvercle en verre comme schématisé en Figure 19. Ceci réduit les contaminations de l'air ambiant dans le cas d'un milieu gazeux air, diminue les vibrations extérieures et évite la volatilité du solvant dans lequel est formée la goutte dans le cas d'un milieu liquide. La mesure de tension interfaciale se fait en mode automatique et est enregistrée chaque seconde pendant 5 minutes via le logiciel *Drop Shape Analysis*. La reproductibilité a été effectuée sur 5 échantillons différents.

### *V.1.3. Intérêt*

L'organisation aux interfaces peut alors être étudiée en faisant varier la concentration des copolymères dans les solutions ou le ratio des blocs hydrophiles et hydrophobes. La capacité des copolymères amphiphiles à s'organiser aux interfaces pourra ensuite être mise en évidence et déterminée par la mesure de la concentration micellaire critique.

## V.2. Mesure des propriétés viscoélastiques par la méthode de la goutte oscillante

### *V.2.1. Principe*

Afin de déterminer les propriétés rhéologiques d'une interface, celle-ci est soumise à une variation d'aire sinusoïdale, qui entraîne une variation sinusoïdale de la tension interfaciale. Pour cela, une goutte est formée à l'extrémité d'un capillaire relié à une seringue et est suspendue dans une phase gazeuse ou liquide comme dans le cas de la goutte pendante. Un module piézo-électrique permet de faire varier de manière sinusoïdale le volume de la goutte ce qui entraîne une variation sinusoïdale de la tension de surface en imposant une fréquence et une amplitude d'oscillation à la goutte. Une vidéo de la goutte oscillante dans le temps est enregistrée à l'aide d'une caméra à haute vitesse et de haute résolution d'image. La vidéo est alors analysée image par image afin de calculer précisément les variations de la tension de surface à partir de la forme de la goutte et remonter aux propriétés visco-élastiques de l'interface.

### *V.2.2. Appareillage*

L'appareil commercial *Krüss DSA 100* couplé au logiciel d'acquisition *Drop Shape Analysis* est utilisé pour former des gouttes pendantes et oscillantes dans un environnement gazeux ou liquide. Les solutions utilisées ainsi que le remplissage de la seringue s'effectuent comme décrit en

V.1. Une cuve en verre identique à celle utilisée dans le cas de la goutte pendante permet de s'affranchir des perturbations extérieures pouvant altérer les mesures. Le *Krüss DSA 100* est muni d'une source de lumière et d'une caméra permettant de filmer la goutte à 25 images par seconde. Le module de la goutte oscillante est piloté par le logiciel *Driving Oscillation Module* afin de régler la fréquence et l'amplitude d'oscillation de la goutte. Les gouttes d'un volume de 25  $\mu\text{L}$  sont générées à l'aide d'une seringue *Hamilton 700* et d'un capillaire de diamètre 1,8 mm. Une fois la vidéo de la goutte enregistrée, le logiciel *Fourier Analyzer* est utilisé pour obtenir les valeurs de la tension interfaciale au cours du temps et la variation sinusoïdale de l'aire de la goutte pour en déduire les propriétés visco-élastiques de l'interface. La reproductibilité a été effectuée sur 5 échantillons différents.

### IV.2.3. Intérêt

La méthode de la goutte oscillante permet de déterminer les propriétés rhéologiques d'une interface de manière quantitative grâce à la mesure du module élastique  $E'$  et du module visqueux  $E''$ .

La rhéologie interfaciale est basée sur la perturbation mécanique de l'équilibre d'une interface et la mesure de la réponse à cette perturbation. Si cette perturbation peut être réduite à une variation de l'aire de la surface de la goutte alors cette réponse est directement déterminée par les propriétés de surface, à savoir l'élasticité dynamique de surface  $E_0$  [61-62] décrite par l'équation de Gibbs suivante:

$$E_0 = \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (19)$$

Avec  $\gamma$  la tension de surface et  $A$  l'aire de la surface.

Cependant, cette expression ne tient pas compte de la dépendance des réponses par rapport au temps. C'est pourquoi une description mathématique plus rigoureuse a été établie, où l'élasticité dynamique de surface décrite par Gibbs est remplacée par un nombre complexe  $E^*$ :

$$E^* = E' + iE'' \quad (20)$$

L'élasticité dynamique de surface  $E^*$  est un nombre complexe qui représente la résistance totale du système à la déformation. La partie réelle  $E'$  est le module de conservation qui décrit la

réponse élastique lors de la dilatation de la surface. La partie imaginaire  $E''$  est le module de perte, égal au produit de la viscosité de surface et de la fréquence angulaire <sup>[63]</sup>. L'élasticité dynamique de surface  $E^*$  est mesurée directement par le tensiomètre. Pour chaque fréquence d'oscillation imposée à l'aire de la surface de la goutte  $A$ , on a :

$$A = A^0 + \tilde{A} \sin(\omega t) \quad (21)$$

Avec  $A^0$  l'aire de la surface de la goutte à l'équilibre et  $\tilde{A}$  la variation de l'aire lors des oscillations. Cette perturbation de l'aire de la surface de la goutte produit une réponse harmonique de la tension de surface pour la même fréquence :

$$\gamma = \gamma^0 + \tilde{\gamma} \sin(\omega t + \varphi) \quad (22)$$

Avec  $\gamma^0$  la tension de surface à l'équilibre et  $\tilde{\gamma}$  la variation de la tension de surface lors des oscillations. Le décalage de phase  $\varphi$  entre la perturbation de l'aire et la réponse de la tension de surface, représente la phase de la partie complexe du module d'élasticité, qui est lié à la partie visqueuse de l'interface. L'élasticité dynamique de la surface pour une certaine fréquence est alors donnée par la relation :

$$E^* = A^0 \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{A}} \cos\varphi + i A^0 \frac{\tilde{\gamma}}{\tilde{A}} \sin\varphi \quad (23)$$

Ces paramètres donnent des informations nécessaires à la compréhension des mécanismes d'adsorption, de mobilité et de formation d'agrégats de copolymères amphiphiles PE-b-PEG à une interface. La conformation des copolymères PE-b-PEG de différents ratios des blocs hydrophile et hydrophobe sera également étudiée par cette technique pour des interfaces polaires et apolaires. La méthode de la goutte oscillante étant développée spécialement pour cette étude au laboratoire et peu conventionnelle, le montage et la détermination des paramètres expérimentaux adéquats pour l'étude de copolymères amphiphiles à différentes interfaces seront développés et détaillés dans le Chapitre V.

### V.3. La Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

#### *V.3.1. Principe*

La diffusion dynamique de la lumière est une technique utilisée pour mesurer la taille de particules dans le domaine submicronique, ou la masse moléculaire de molécules ou macromolécules en solution. Dans le cas de la mesure de taille de particules polymères en solution, la DLS repose sur la mesure du mouvement brownien des particules. Pour accéder à ce phénomène, les solutions contenant les particules en suspension sont traversées par un laser. Deux faisceaux principaux en seront issus, l'un transmis et l'autre diffusé. Un détecteur mesure l'intensité du faisceau diffusé par les particules en suspension. La mesure obtenue en granulométrie laser correspond à la valeur du diamètre hydrodynamique. Celui-ci comprend à la fois la taille de la particule mais aussi l'épaisseur de la couche de solvation. La distribution en taille ainsi générée par la DLS est une distribution en intensité, qui peut être convertie par le logiciel en distribution en volume par la théorie de Mie, puis en distribution en nombre <sup>[64]</sup>.

#### *V.3.2. Appareillage*

Le système *ZetaSizer NanoSeries* de *Malvern Instruments* couplé au logiciel *DTS Nano* est utilisé pour mesurer la taille des particules en solution grâce à un laser vert de longueur d'onde égale à 532 nm. Des solutions de copolymères PE-b-PEG dans l'eau distillée et dans le THF de concentration variant de 10 mg.L<sup>-1</sup> à 100 mg.L<sup>-1</sup> décrites en III.2.1 sont analysées dans des éprouvettes en verre. Dix mesures par échantillon sont réalisées pour obtenir une bonne reproductibilité sur 5 mesures. La distribution en taille des particules est enregistrée en nombre, en volume et en intensité.

#### *V.3.3. Intérêt*

Les copolymères à blocs amphiphiles sont des surfactants capables en solution de s'organiser sous forme de micelles. Cette organisation dépend de la concentration de la solution, du solvant choisi ou encore de la composition des copolymères. Afin d'observer la présence ou l'absence de micellisation des essais préliminaires avaient été réalisés sur des solutions (de 10 mg.L<sup>-1</sup> à 100 mg.L<sup>-1</sup>) de COP B et COP C. Les résultats de granulométrie laser avaient montré une distribution en volume importante de particules supérieures à 10 µm assimilables à des agrégats. La distribution en nombre a révélé un nombre important de particules en solution de quelques nanomètres, plus proche des tailles de micelles ou des chaînes macromoléculaires en suspension.

C'est pourquoi les solutions de copolymères ont été ensuite analysées par DLS (*Nano ZS*) dont la gamme de taille de particules détectée est comprise entre 0,6 nm et 6  $\mu\text{m}$ .

### CONCLUSION

Les différents polymères et substrats utilisés au cours de cette thèse ont été présentés. Les analyses effectuées sur les copolymères PE-b-PEG pourront être interprétées en s'appuyant sur les résultats obtenus pour les homopolymères PE et PEG. La diversité des techniques expérimentales présentée permet de caractériser les copolymères PE-b-PEG à l'état massique, en film mince adsorbé sur un substrat solide ou en couche mince adsorbée aux interfaces liquides. Notamment, la spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS donne accès de manière quantitative à l'orientation moléculaire des films minces de PE-b-PEG adsorbés sur un substrat solide. L'utilisation d'une autre technique originale, la goutte oscillante, sera utilisée pour déterminer les propriétés viscoélastiques des couches de copolymères PE-b-PEG adsorbées aux interfaces liquides. Dans la suite du manuscrit, les résultats expérimentaux seront présentés en trois parties:

- Cristallinité des copolymères PE-b-PEG à l'état massique.
- Propriétés aux interfaces solides des copolymères PE-b-PEG adsorbés sur des substrats.
- Propriétés aux interfaces liquides des copolymères PE-b-PEG en solution.

### REFERENCES

- [1] P. Depovere, "Chimie Organique", Dunod, Paris, 2010.
- [2] Y. Lu, Y. Hu, Z.M. Wang, E. Manias and T.C. Chung, "Synthesis of new amphiphilic diblock copolymers containing poly(ethylene oxide) and polyolefin", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40, 2002, pp.3416-3425.
- [3] S. Barhoum and A. Yethiraj, "An NMR study of macromolecular aggregation in a model polymer-surfactant solution", *The Journal of Chemical Physics*, 132, 2010, pp.1-9.
- [4] L. Li, J. Yin, G. Costa and P. Stagnaro, "The influence of variant PE-b-PEG segments on physical properties of LLDPE graft copolymers", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 46, 2008, pp.506-515.
- [5] K. Shao, R. Huang, J. Li, L. Han, L. Ye, J. Lou and C. Jiang, "Angiopep-2 modified PE-PEG based polymeric micelles for amphotericin B delivery targeted to the brain", *Journal of Controlled Release*, 147, 2010, pp.118-126.
- [6] Y. Lü, Z. Ma, Y. Hu, G.X. Xu and T.C. Chung, "New synthesis of amphiphilic copolymers PE-g-PEG via esterification", *Chinese Science Bulletin*, 48, 2003, pp.523-525.
- [7] S. Petrova, S. Milhosev, R. Mateva, and I. Iliev, "Synthesis of amphiphilic PEG-PCL-PEG triblock copolymers", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 43, 2008, pp.199-204.
- [8] A. Ulman, "An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", *Advanced Materials*, 113, 1992, pp.309-312.
- [9] L. Youngsheng and J. Shaoyi "Tribology of PFPE overcoated self-assembled monolayers deposited on Si surface", *The Journal of Physics D: Applied Physics*, 38, 2005, pp.3512-3522.
- [10] H. Liu and B. Bhushan "An introduction to ultrathin organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", *Ultramicroscopy*, 91, 2002, pp.185-205.
- [11] W. Senaratne, C. Andruzzi and C.K. Ober "Self-assembled monolayers and polymer brushes in biotechnology: current applications and future perspectives", *Biomacromolecules*, 6, 2005, pp.2427-2448.
- [12] X. Jiang, D.A. Bruzewicz, M.M. Thant and G.M. Whitesides "Palladium as a substrate for self-assembled monolayers used in biotechnology", *Biomacromolecules*, 76, 2004, pp.6116-6121.
- [13] J. Lahann, "Click Chemistry for biotechnology and materials science", John Wiley and Sons, University of Michigan, Ann Arbor, 2009.
- [14] L. Bulgariu, D. Bulgariu "Self-assembled monolayer of thiols on gold electrodes prepared by gold electro-chemical deposition on platinum wire", *Chem. Bull. Politehnica*, 53, 2008, pp.163-167.
- [15] D. Prashar, "Self-assembled monolayers- A review", *International Journal of Chem Tech Research*, 4, 2012, pp 258-265.
- [16] Sigma Aldrich, "Preparing Self-assembled monolayers (SAMs) A step-by-step guide for solution-based self-assembly", Technical Bulletin AL-266, Milwaukee.
- [17] J.C. Love, L.A. Estroff, J.K. Kriebel, R.G. Nuzzo and G.M. Whitesides, "Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology", *Chem. Rev.*, 105, 2005, pp.1103-1169.
- [18] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides and R.G. Nuzzo, "Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold", *Journal of American Chemical Society*, 111, 1989, pp.321-335.
- [19] F. Bensebaa, R. Voicu, L. Huron, T.H. Ellis and E. Kruus, "Kinetics of Formation of Long-Chain n-Alkanethiolate Monolayers on Polycrystalline Gold", *Langmuir*, 13, 1997, pp.5335-5340.
- [20] J. Kim, "Investigations of thiolated self-assembled monolayers on gold substrates by FTIR with specular reflectance", *Pike Technologies Spectroscopic creativity*, pp.1-3.
- [21] D. Diop, « Films polymères minces à base de méthacrylate de glycidyle pour l'élaboration d'interfaces immunoréceptrices : étude par résonance de plasmon de surface. », Thèse de l'Université Paris-Est, 2010.
- [22] J. Drelich, J.L. Wilbur, J.D. Miller and G.M. Whitesides, "Contact Angles for Liquid Drops at a Model Heterogeneous Surface Consisting of Alternating and Parallel Hydrophobic/Hydrophilic Strips", *Langmuir*, 12, 1996, pp.1913-1922.
- [23] D.W. van Krevelen, "Properties of Polymers. Their correlations with chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contribution.", Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [24] L.M. Hansen, "Hansen Solubility Parameters. A user's Handbook", CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [25] F. Vocks, "Solubility parameter of isotactic polypropylene", *Journal of Polymer Science A-2*, 5319, 1964.
- [26] P.A. Small, "Some factors affecting the solubility parameters of polymers", *Journal of Applied Chemistry*, 3, 1953, pp.71-80.
- [27] G. DiPaola-Baranyi, "Estimation of polymer solubility parameters by inverse gas chromatography", *Macromolecules*, 15, 1982, pp.622-624.
- [28] A. Forster, J. Hempenstall, I. Tucker and T. Rades, "Selection of excipients for melt extrusion with two poorly water-soluble drugs by solubility parameter calculation and thermal analysis", *International Journal of Pharmaceutics*, 226, 2001, pp.147-161.

- [29] J.E. Mark, "Physical properties of polymers. Handbook", Springer Science and Business Media, New-York, 2007.
- [30] A. Boudet, "Voyage au coeur de la matière plastique", CNRS Editions , Paris, 2003.
- [31] B. Wunderlich and C-M. Cormier, "Heat of fusion of Polyethylene", Journal of Polymer Science Part A-2, 05, 1967, pp.987-988.
- [32] K. Pielichowski and K. Flejtuch, "Differential Scanning Calorimetry Studies on Poly(ethylene Glycol) with Different Molecular Weights for Thermal Energy Storage Material", Polymers for Advanced Technologies, 13, 2002, pp.690-696.
- [33] Y. Hu, Y.S. Hu, V.Topolkaraev, A. Hiltner and E. Baer, "Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol)", Polymer, 44, 2003, pp.5681-5689.
- [34] D. Braun, B. Böhringer and N. Eidam, "ATR-FTIR spectroscopy as a tool for studies of polymer-polymer miscibility", Polymer Bulletin, 21, 1989, pp.63-68.
- [35] M.R. Pereira, "FTIR-ATR studies on polymer/polymer and polymer/liquid interfaces", Durham University, 1994.
- [36] G.T. Fieldson and T.A. Barbari, "The use FTIR-ATR spectroscopy to characterize penetrant diffusion in polymers", Polymer, 34, 1993, pp.1146-1153.
- [37] S. Krimm, "Infrared spectra of high polymers", Fortschr. Hochpolym. Forsch., 2, 1960, pp.51-172.
- [38] L. Fontana, M. Santoro, R.Bini, D.Q. Vinh and S. Scandolo, "High-pressure vibrational properties of polyethylene", The Journal of Chemical Physics , 133, 2010, pp 1-9.
- [39] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise and L. Akcelrud, "Polyethylene characterization by FTIR", Polymer testing, 21, 2002, pp.557-563.
- [40] H. Hagemann, A.J. Peacock, L. Mandelkern and R.G. Snyder, "Quantitative Infrared Methods for the measurement of crystallinity and its temperature dependence: polyethylene", Macromolecules, 22, 1989, pp.3600-3606.
- [41] P. Harder, M. Grunze, R.Dahint, G.M. Whitesides and P.E. Laibinis, "Molecular conformation in oligo(ethylene glycol) terminated self-assembly monolayers on gold and silver surfaces determines their ability to resist protein adsorption", J. Phys. Chem. B, 102, 1998, pp.426-436.
- [42] B. Stuart, "Infrared spectroscopy: Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, D.J. Ando, 2004.
- [43] N.S. Harrick and F.K. Du Pré, "Effective thickness of bulk materials and of thin films for internal reflection spectroscopy", Applied Optics, 5, 1966, pp.1739-1743.
- [44] A. Gagneaux and E. Goormaghtigh, "A new dimension for cell identification by FTIR spectroscopy: depth profiling in attenuated total reflection" Analyst, 138, 2013, pp.4070-4075.
- [45] C. Alkire, D.M. Kolb, J. Lipkowski and P.N. Ross, "Diffraction and Spectroscopic Methods in electrochemistry" Advances in Electrochemical Science and Engineering, 9, 2006, pp.357-361.
- [46] M.S. Bradley, "A new approach to quantitative spectral conversion of PM-IRRAS: theory, experiments, and performance comparisons with conventional IRRAS", Thermo Fischer Scientific, Madison, USA, Application Note: 51368, 2008.
- [47] J. Sacconi, "Réalisation de systèmes membranaires modèles et étude de leur organisation par microscopie à l'angle de Brewster, spectroscopie PM-IRRAS et dichroïsme circulaire vibrationnel », Thèse de l'Université de Bordeaux I, 2003
- [48] J. Mehne, G. Markovic, F.Pröll, N.Schweitzer, S.Zorn, F.Schreiber and G. Gauglitz, "Characterization of morphology of self-assembled PEG monolayers: a comparison of mixed and pure coatings optimised for biosensor applications", Anal Bioanal Chem, 391, 2008, pp.1783-1791.
- [49] T. Elzein, H. Awada, M. Nasser-Eddine, C. Delaite and M. Brogly, "A model of chain folding in Polycaprolactone-b-Polymethyl Methacrylate diblock copolymers", Thin solid films, 483, 2004, pp.388-395
- [50] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, "Surface studies by scanning tunneling microscopy", Physical Review Letter, 49, 1982, pp.57-61.
- [51] G. Binnig, C.F. Quate and C. Gerber, "Atomic Force Microscope", Physical Review Letter, 12, 1986, pp.930-933.
- [52] J.C. Rivoal and C. Frétny, "Microscope à force atomique (AFM)", Mesures tridimensionnelles et états de surface, Techniques de l'ingénieur, r1394, 2005, pp.1-23.
- [53] G. Coulon, "Imagerie de surface de polymères : microscopie à force atomique", Plastochimie et analyse physico-chimique, Techniques de l'ingénieur, am3280, 2000, pp.1-23.
- [54] N. Jalili and K. Laxminarayana, "A review of Atomic Force Microscope imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences", Mechatronics, 14, 2004, pp.907-945.
- [55] T. Gilanyi, I. Varga, M. Gilanyi and R. Meszaros, "Adsorption of poly(ethylene oxide) at the air/water interface: a dynamic and static surface tension study", Journal of Colloid and Interface Science, 301, 2006, pp.428-435.
- [56] J. Krägel, M. O'Neill, A.V. Makievski, M. Michel, M.E. Leser and R. Miller, "Dynamics of mixed protein-surfactant layers adsorbed at the water/air and water/oil interface", Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 31, 2003, pp.107-114.



- [57] J. Zhu and R.C. Hayward, "Interfacial tension of evaporating emulsion droplets containing amphiphilic block copolymers: effects of solvent and polymer composition", *Journal of Colloid and Interface Science*, 365, 2012, pp 275-279.
- [58] I. Baquerizo, M.A. Ruiz, J.A. Holgado, M.A. Cabrerizo and V. Gallardo, "Measurement of dynamic surface tension to determine critical micellar concentration in lipophilic silicone surfactants", *Il Farmaco*, 55, 2000, pp.583-589.
- [59] C. Rulison, "So you want to measure surface energy ?", Technical Note Krüss USA, TN306, pp.1-16.
- [60] P. Somasundaran and A.T. Hubbard, "Surface and Colloid Science. Second Edition", Taylor and Francis, Boca Raton, 2006.
- [61] B.A. Noskov, "Dilational surface rheology of polymer and polymer/surfactant solutions", *Colloid and Interface Science*, 15, 2010, pp.229-236.
- [62] F. Ravera, G. Loglio and V. I. Kovalchuk, "Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods", *Colloid and Interface Science*, 15, 2010, pp.217-228.
- [63] P. Ramirez, L.M Pérez, L.A. Trujillo, M. Ruiz and R. Miller, "Equilibrium and surface rheology of two polyoxyethylene surfactants differing in the number of oxyethylene groups", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 375, 2011, pp.130-135.
- [64] Malvern Instruments, "ZetaSizer NanoSeries", MAN0317, Issue 2.2, 2005, Malvern (UK).





***CHAPITRE III***  
***CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-*b*-PEG A***  
***L'ETAT MASSIQUE***



# CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

---

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>126</b>
<b>I. DETERMINATION DU TAUX DE CRISTALLINITE PAR DSC .....</b>	<b>128</b>
I.1. Polyéthylène .....	128
I.2. Polyéthylène glycol .....	130
I.3. Evolution de la cristallinité du PEG en fonction de la longueur des chaînes .....	132
I.4. Copolymères PE-b-PEG .....	133
I.5. Influence de la composition du copolymère sur la cristallinité des blocs PE et PEG .....	136
<b>II. MORPHOLOGIE ET CROISSANCE DES STRUCTURES CRISTALLINE .....</b>	<b>139</b>
II.1. Polyéthylène .....	139
II.2. Polyéthylène glycol .....	141
II.3. Copolymère à blocs PE-b-PEG riche en PEG .....	143
II.4. Copolymère PE-b-PEG riche en PE .....	146
II.5. Copolymère PE-b-PEG de ratio PE/PEG équivalent .....	148
II.6. Influence de la composition du copolymère sur la cristallinité des blocs PE et PEG .....	150
<b>III. ETUDE DE LA CRISTALLINITE A L'ETAT MASSIQUE PAR FTIR ....</b>	<b>151</b>
III.1. Spectre infrarouge du Polyéthylène .....	151
III.1.1. Analyse des bandes cristallines du PE par ATR .....	151
III.1.2. Détermination du taux de cristallinité du PE par transmission .....	154
III.2. Spectre infrarouge du Polyéthylène glycol .....	157
III.2.1. Analyse des bandes cristallines du PEG par ATR .....	157
III.2.2. Influence de la cristallinité sur le spectre infrarouge ATR du PEG ...	159
III.2.3. Analyse FTIR en mode transmission des bandes d'absorption de la phase amorphe du PEG .....	161
III.3. Spectres infrarouges de copolymères à blocs PE-b-PEG .....	162
III.3.1. Attribution des bandes d'absorption du COP C .....	162
III.3.2. Influence de la composition du copolymère sur la réponse spectrale infrarouge .....	165
III.3.3. Amorphisation de copolymères à blocs PE-b-PEG .....	167
<b>CONCLUSION .....</b>	<b>168</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>171</b>

### INTRODUCTION

L'accès aux propriétés des films minces de copolymères à blocs semi-cristallins tels que les copolymères PE-b-PEG nécessite l'étude préalable des propriétés des copolymères PE-b-PEG à l'état massique. L'objectif de ce chapitre est ainsi de révéler l'effet du ratio des blocs PE et PEG sur la cristallinité du copolymère PE-b-PEG. Les effets de la masse molaire moyenne et du ratio massique des deux blocs sur la cristallinité du diblocs PE-b-PEG sont mis en évidence dans ce chapitre. La fusion, la cristallisation et le taux de cristallinité des copolymères PE-b-PEG pour différentes masses molaires moyennes sont caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et comparés aux propriétés des homopolymères PE et PEG. L'influence de la composition des copolymères PE-b-PEG sur la capacité des blocs à cristalliser est présentée.

Les données sur les transitions thermiques obtenues par DSC sont comparées aux observations des phénomènes de fusion et de cristallisation par microscopie optique. En effet, les deux blocs PE et PEG du copolymère semi-cristallin PE-b-PEG étant très peu miscibles, les chaînes polymères de chaque bloc peuvent interagir entre elles et former des structures cristallines. La morphologie des structures observées peut alors être très complexe, du fait de la micro-séparation de phase et de la formation de micro-domaines induits par l'immiscibilité entre les deux blocs. Cette étude est d'autant plus indispensable que très peu d'études sur la cristallinité et la cristallisation de copolymères à blocs contenant deux blocs semi-cristallins sont présentées dans la littérature. La microscopie optique en lumière polarisée couplée avec une platine chauffante est alors utilisée pour déterminer la morphologie et la vitesse de croissance des blocs PE et PEG lorsque le ratio PE/PEG change. En faisant varier le ratio massique des blocs, l'objectif est de mieux comprendre comment la cristallisation d'un bloc affecte la cristallisation et la morphologie de l'autre bloc.

Enfin les effets de l'absorption des films minces de copolymères PE-b-PEG seront caractérisés par spectroscopie infrarouge dans le chapitre IV. L'analyse des spectres infrarouges des copolymères PE-b-PEG à l'état massique est alors nécessaire pour interpréter les modifications spectrales liées à une variation de cristallinité ou à une orientation moléculaire. La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier en Réflexion Totale Atténuée (ATR) a été utilisée dans ce chapitre pour attribuer aux bandes d'absorption caractéristiques du bloc PE et du bloc PEG dans les copolymères PE-b-PEG les modes de

### **CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-*b*-PEG A L'ETAT MASSIQUE**

---

vibration correspondants ainsi que l'appartenance ou non à la phase cristalline. Les modifications spectrales liées spécifiquement à une perte de cristallinité des blocs sont étudiées par spectroscopie infrarouge en transmission couplée avec une cellule chauffante. L'effet d'un bloc sur la cristallinité de l'autre bloc à l'état massique est également vérifié par spectroscopie infrarouge.

## I. DETERMINATION DU TAUX DE CRISTALLINITE PAR DSC

Deux cycles thermiques composés d'une rampe de chauffe allant de  $-80^{\circ}\text{C}$  à  $160^{\circ}\text{C}$  ( $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et d'une rampe de refroidissement allant de  $160^{\circ}\text{C}$  à  $-80^{\circ}\text{C}$  ( $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sont appliqués à chaque échantillon polymère étudié. Les thermogrammes DSC de ce chapitre correspondent aux thermogrammes du 2<sup>ème</sup> cycle thermique. Le premier cycle permettant d'annuler l'histoire thermique de l'échantillon et le second cycle d'accéder aux propriétés thermiques du matériau.

### I.1. Polyéthylène

Le thermogramme DSC de l'homopolymère polyéthylène est donné sur la Figure 1. La fusion des zones cristallines du PE apparaît lors de la rampe de chauffe entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $111^{\circ}\text{C}$ . La cristallisation du PE apparaît lors de la rampe de refroidissement entre  $101^{\circ}\text{C}$  et  $0^{\circ}\text{C}$ . Les rampes de température utilisées ne permettent pas de déterminer la transition vitreuse du PE.

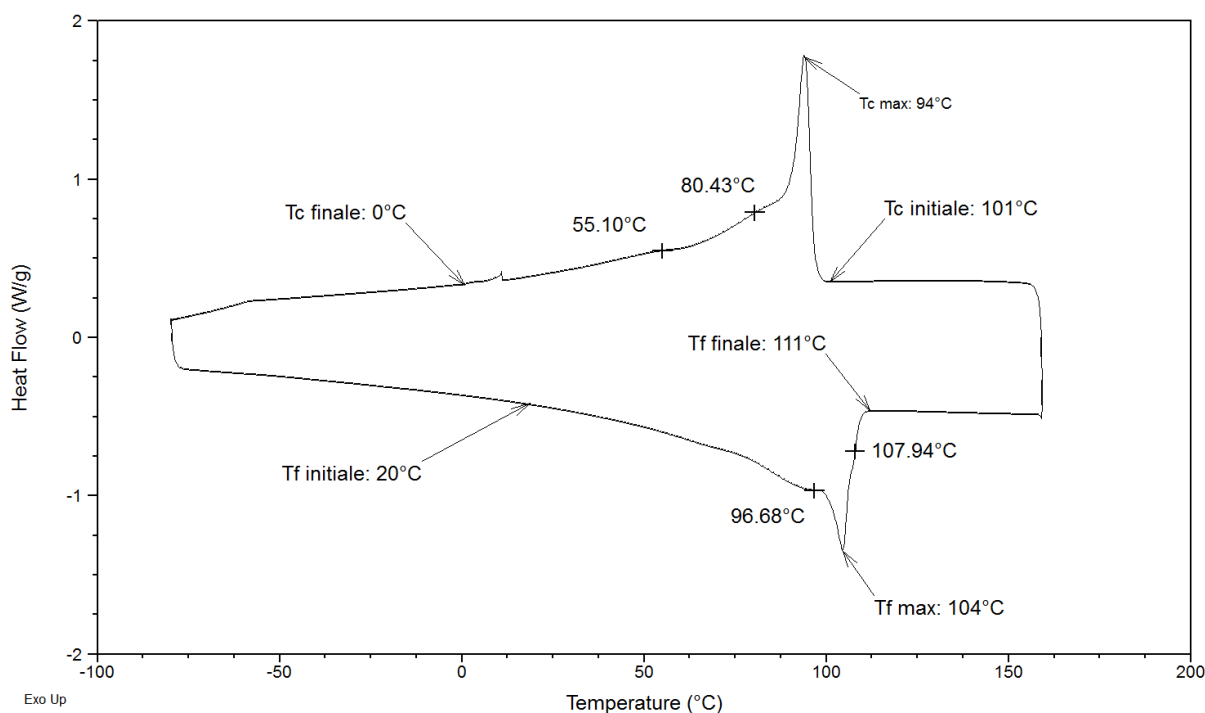


Fig.1. Thermogrammes DSC de l'homopolymère polyéthylène lors d'une rampe de chauffe puis de refroidissement.

Les pics de fusion et de cristallisation sont très larges et en conséquence les limites d'intégration des pics sont difficiles à déterminer. Le taux de cristallinité  $X_c$  de l'homopolymère PE est alors calculé à partir de l'enthalpie de fusion du PE 100% cristallin

$\Delta H_m^0$  (285 J/g <sup>[1]</sup>) et de l'enthalpie de fusion du polyéthylène étudié  $\Delta H_m$  (126 J/g). Le degré de cristallinité du PE est ainsi égal à 44%. Le pic de fusion très large indique que les structures cristallines du PE semblent moins bien organisées que pour un PE de masse molaire plus élevée. Peacock <sup>[2]</sup> et Mandelkern <sup>[3]</sup> ont étudié l'influence de la masse molaire sur l'enthalpie de fusion et le taux de cristallinité de différents PE. Les plages de températures de fusion étroites sont caractéristiques des polyéthylènes de faibles masses <sup>[3]</sup>. D'un polyéthylène basse densité à un polyéthylène haute densité, l'enthalpie de fusion varie de 88J/g (soit  $X_c=30\%$ ) à 222 J/g (soit  $X_c=77\%$ ), respectivement <sup>[3]</sup>. En vue de la faible masse molaire moyenne du PE ( $M_n=1700 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et du taux de cristallinité ( $X_c=44\%$ ) correspondant à l'enthalpie de fusion égale à 126 J/g, l'homopolymère étudié est un polyéthylène basse densité.

L'endotherme de fusion du PE étudié présente plusieurs contributions qu'il semble indispensable de discuter afin de déterminer plus précisément le taux de cristallinité de cet homopolymère. En effet, bien que le maximum de l'endotherme de fusion soit égal à 104 °C, d'autres contributions à 97 °C et 108 °C sont visibles sur la Figure 1. Deux contributions dans l'exotherme de cristallisation sont également observées à 55 °C et 80 °C. Ces multiples pics dans la zone de fusion et de cristallisation du PE sont observés dans la littérature par analyses DSC <sup>[4-5]</sup>. Par exemple, un polyéthylène linéaire à basse densité a été analysé par DSC <sup>[4]</sup> : trois endothermes de fusion sont observés à 107 °C, 121 °C et 124 °C et 3 pics de cristallisation sont observés à 62 °C, 98 °C et 110 °C. Le taux de cristallinité de ce LLDPE ( $X_c=44\%$ ) a été calculé de manière similaire à notre étude, à partir de l'enthalpie de fusion incluant les différentes contributions et se révèle très proche du PE de notre étude. Thomas <sup>[4]</sup> effectua des analyses par DSC modulée sur ce LLDPE qui ont permis de mettre en évidence le point d'inflexion du processus de fusion à 20 °C et attribua la zone entre 20 °C et 50 °C à un phénomène de relaxation du PE.

En effet, une dérivée appliquée à l'endotherme de fusion permet de distinguer la zone de fusion entre 95 °C et 111 °C, l'inflexion de l'endotherme entre 20°C et 95 °C pouvant ainsi correspondre au phénomène de relaxation entre phases observé dans la littérature <sup>[4][6]</sup>. La transition de la phase orthorombique à la phase hexagonale ou la présence des deux phases monocliniques et orthorombiques <sup>[5]</sup> par exemple conduisant à l'apparition de plusieurs endothermes. Ce phénomène de relaxation s'explique alors par des mécanismes



intralamellaires <sup>[6]</sup>. Ils se caractérisent par des mouvements coopératifs impliquant toute la longueur des chaînes cristallines se traduisant par un glissement des chaînes par cisaillement. Plus le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles augmentent, plus la relaxation est marquée et décalée vers les plus hautes températures. Ce phénomène de relaxation est souvent caractérisé par un second pic et plusieurs hypothèses sont émises <sup>[7]</sup> pour expliquer ce phénomène. La dernière contribution observée (105°C) pourrait alors provenir d'une cristallinité hétérogène au sein du matériau, une hypothèse consiste à dire que le pic provient de phénomènes de glissement à la surface des lamelles conduisant à une flexion de celles-ci. Une dernière approche suppose que ce second pic provienne d'un glissement inhomogène des lamelles, la relaxation résulterait au contraire d'un glissement homogène des lamelles.

D'autres hypothèses comme la dispersité des longueurs de chaînes et donc des structures cristallines ou de transition de mailles peuvent également expliquer les multiples contributions observées sur les thermogrammes du PE. Les endothermes aux basses températures correspondent aux lamelles les plus fines et ceux aux températures les plus élevées aux lamelles de plus grande épaisseur <sup>[8]</sup>. Une distribution très large en épaisseur des lamelles cristallines (calculée par l'équation de Thompson-Gibbs) par Lorenzo <sup>[9]</sup> et Höhne <sup>[10]</sup> ont montré plusieurs contributions dans la zone de fusion du PE.

#### I.2. Polyéthylène glycol

Le thermogramme DSC de l'homopolymère Polyéthylène glycol est donné sur la Figure 2. La fusion des cristallites du PEG apparaît lors de la rampe de chauffe entre 43 °C et 59 °C. La température maximale de fusion  $T_{f\ max}$  (maximum du pic endothermique) est égale à 52°C. L'augmentation du flux de chaleur à la fin du processus de fusion reste inexplicée. La cristallisation du PEG apparaît lors de la rampe de refroidissement entre 39 °C et 24 °C. La température maximale de cristallisation  $T_{c\ max}$  (maximum du pic exothermique) est égale à 33°C. La zone de cristallisation du PEG présente deux exothermes à 33 °C et 28 °C. Le PEG cristallise selon la maille monoclinique <sup>[11-12]</sup> et aucun autre type de maille ne lui est attribué. La double contribution dans la zone de cristallisation peut être expliquée par l'étude de Pielichowski <sup>[12]</sup> qui observa que des multiples exothermes de cristallisation apparaissent avec la masse molaire du PEG qui diminue. En effet, pour un PEG de masse molaire moyenne en nombre égale à 35 000 g.mol<sup>-1</sup> <sup>[12-13]</sup> un seul exotherme de cristallisation est observé. Des contributions apparaissent alors pour des masses plus faibles égales à 10 000 g.mol<sup>-1</sup> et 3400 g.mol<sup>-1</sup>. La masse de l'homopolymère étudié ( $M_n = 2041\ g.mol^{-1}$ ) étant inférieure à ces

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

masses, présente deux contributions dans la zone de cristallisation. Ceci peut être expliqué par une large distribution en épaisseur des lamelles cristallisant sous deux régimes différents. Les thermogrammes DSC ne permettent pas de déterminer la température de transition vitreuse du PEG.

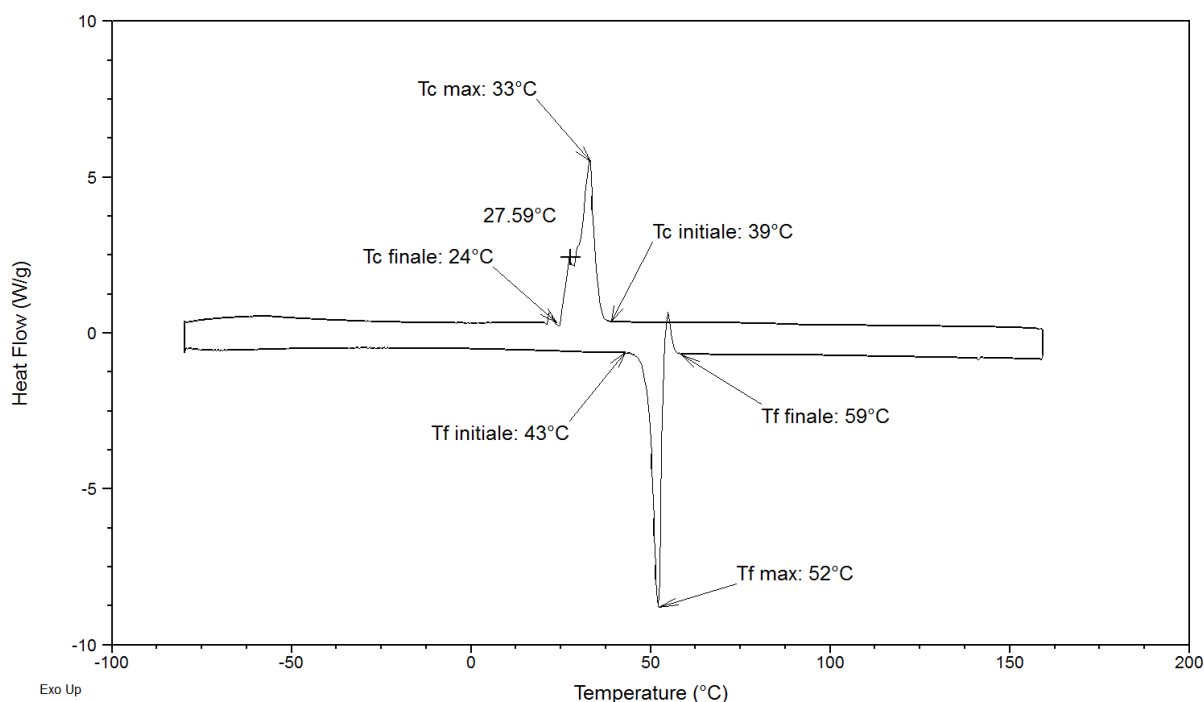


Fig.2 Thermogrammes DSC de l'homopolymère polyéthylène glycol lors d'une rampe de chauffe puis de refroidissement.

Le taux de cristallinité  $X_c$  de l'homopolymère PEG est calculé à partir de l'enthalpie de fusion du PEG 100% cristallin  $\Delta H_m^0$  (205 J/g <sup>[14-15]</sup>) et de l'enthalpie de fusion du polyéthylène glycol étudié  $\Delta H_m$  (195,7 J/g). Le taux de cristallinité du PEG étudié est ainsi de 95%. Des enthalpies de fusion du PEG sont données dans la littérature correspondant à des taux de cristallinité très élevés du PEG : 191 J/g <sup>[16]</sup> et 183 J/g <sup>[17]</sup> pour des masses molaires égales à 8000 g.mol<sup>-1</sup> et 3400 g.mol<sup>-1</sup>, respectivement. Le taux de cristallinité du PEG étudié est ainsi très proche de ceux observés pour des PEG de différentes masses molaires. Les différences observées entre l'enthalpie de fusion et le taux de cristallinité mesurés par DSC et les valeurs issues de la littérature peuvent être attribuées aux limites d'intégration utilisées pour la détermination de l'enthalpie de fusion du pic endothermique. Le taux de cristallinité très élevé du PEG étudié réduit la sensibilité de la DSC pour déterminer la température de transition vitreuse du PEG, généralement observée entre -60°C et -70°C <sup>[14][20]</sup>.

### I.3. Evolution de la cristallinité du PEG en fonction de la longueur des chaînes

Dans cette étude, plusieurs copolymères PE-b-PEG de différentes compositions sont étudiés : COP A ( $590 \text{ g.mol}^{-1}$ ), COP C ( $882 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et COP D ( $2150 \text{ g.mol}^{-1}$ ). La longueur du bloc PEG est croissante avec la masse molaire moyenne du copolymère croissante, la longueur du bloc PE étant constante. Il peut ainsi être intéressant d'observer au préalable l'influence de la longueur des chaînes PEG sur la cristallinité de l'homopolymère. La Figure 3 présente les thermogrammes DSC obtenues lors d'une rampe de chauffe pour différentes longueurs de chaînes Polyéthylène glycol. Les propriétés thermiques d'un PEG de masse inférieure ( $400 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et un PEG de masse supérieure ( $10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) à celle du PEG étudié dans le paragraphe §I.2 ( $2041 \text{ g.mol}^{-1}$ ) sont analysées par DSC. La température de fusion du PEG augmente avec la longueur des chaînes croissante. Cela signifie qu'il faut apporter plus d'énergie au polymère pour détruire l'organisation des chaînes. L'organisation très structurée des zones cristallines pour les chaînes plus longues est confirmée par l'augmentation du taux de cristallinité du PEG avec la masse molaire moyenne croissante. La longueur des chaînes PEG fait varier la distribution en masse et la température de fusion. On observe en effet un endotherme de fusion beaucoup plus large, caractéristique de structures beaucoup moins bien organisées, pour des PEG possédant de plus courtes chaînes.

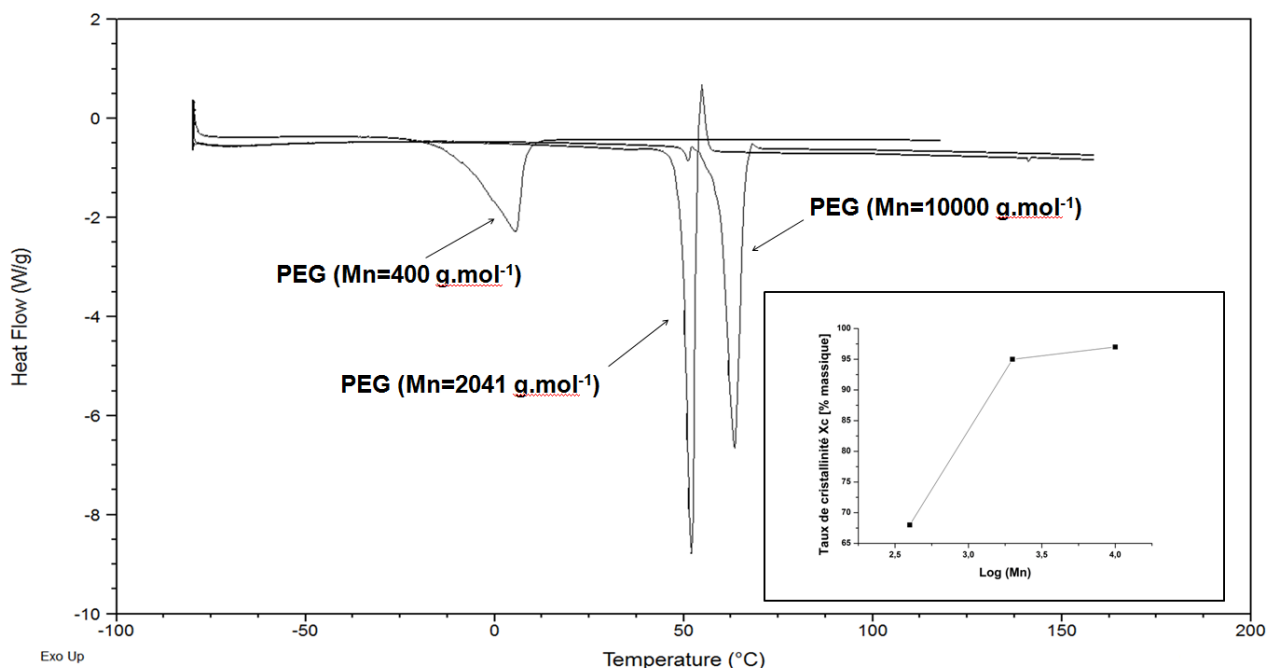


Fig.3 Thermogrammes DSC de polyéthylène glycol de différentes masses molaires lors d'une rampe de chauffe.

Plusieurs études décrivent une augmentation du taux de cristallinité pour des masses de PEG croissantes. Par exemple, pour des homopolymères dont les masses molaires moyennes varient de 1000 g.mol<sup>-1</sup> à 20 000 g.mol<sup>-1</sup>, le taux de cristallinité varie de 85% à 99%, respectivement [17-19]. L'ordre de grandeur des taux de cristallinité déterminé par DSC pour les homopolymères PEG étudiés est ainsi confirmé dans la littérature. L'augmentation du flux de chaleur à la fin du processus de fusion correspondant à Mn=2041 g.mol<sup>-1</sup> n'a pas pu être expliquée.

#### I.4. Copolymères à blocs PE-b-PEG

Les deux homopolymères PE et PEG étant semi-cristallins, les blocs PE et PEG sont par conséquent capables de cristalliser au sein des diblocs PE-b-PEG. Les phénomènes de fusion du PEG et du PE sont distincts (voir Figure 1 et 2). La température de fusion de l'homopolymère PEG est inférieure à celle du PE, et le pic endothermique étroit du PEG est représentatif d'une distribution étroite en épaisseur des lamelles cristallines au sein des structures cristallines. L'objectif de cette partie est ainsi de mettre en évidence l'influence de chaque bloc sur la cristallinité de copolymères à blocs PE-b-PEG de différentes compositions.

La Figure 4 représente les thermogrammes DSC d'une rampe de chauffe, suivie d'une rampe de refroidissement, de copolymères à blocs PE-b-PEG de différentes masses molaires et différents ratios des blocs PE/PEG. Les thermogrammes DSC des diblocs COP A, COP B, COP C et COP D indiquent qu'un ou deux blocs peuvent cristalliser selon la composition du copolymère. Comme pour le cas des homopolymères, les transitions vitreuses ne sont pas visibles sur les thermogrammes des diblocs. L'étude de la cristallinité des diblocs sera dans un premier temps présentée pour les compositions extrêmes, c'est-à-dire pour le COP A et le COP D. Puis dans un deuxième temps pour une composition intermédiaire : COP C.

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

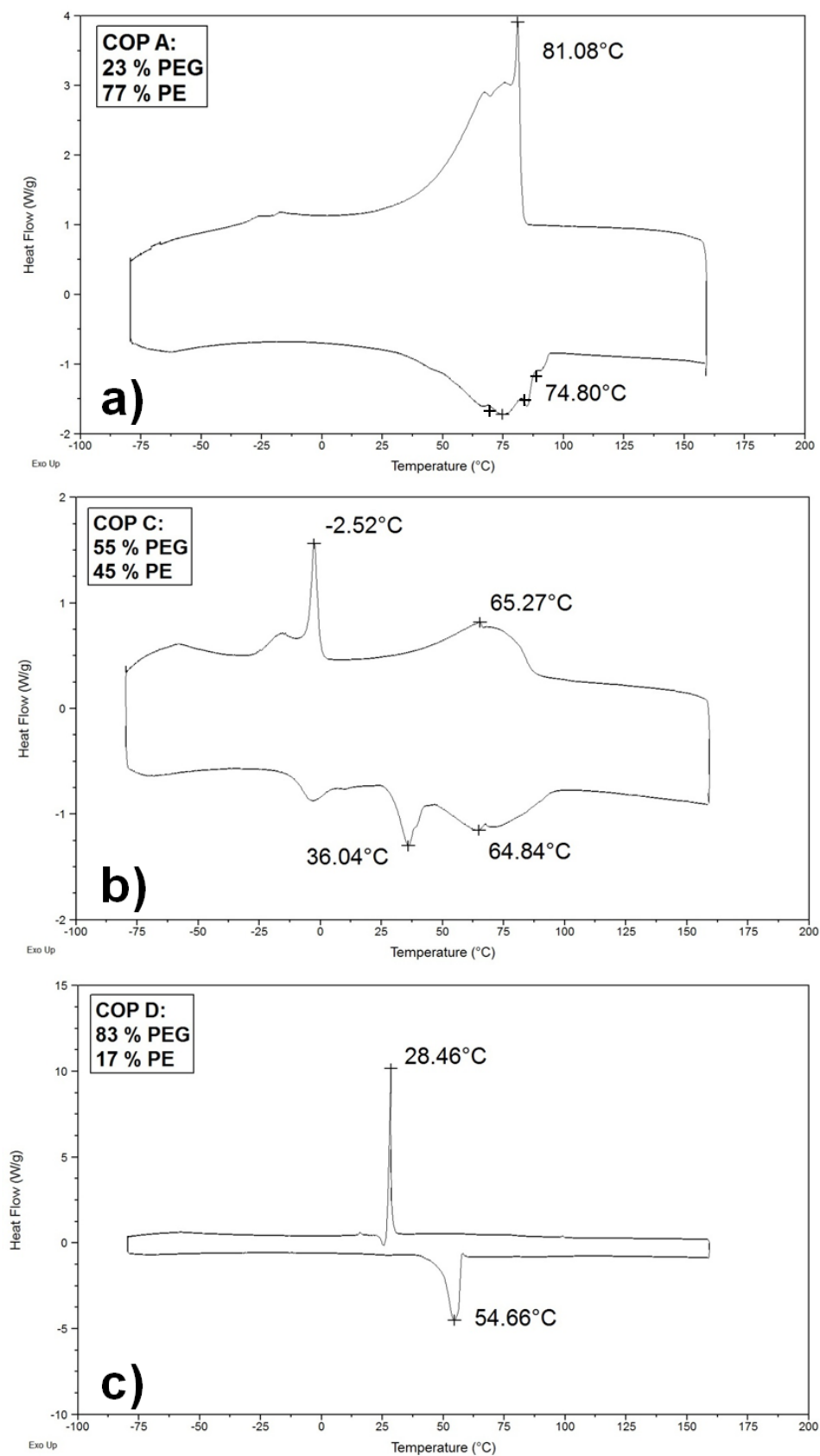


Fig.4. Thermogrammes DSC lors d'une rampe de chauffe puis de refroidissement du a) COP A (23 % PEG), b) COP C (55% PEG) et c) COP D (83% PEG).

Lorsque le bloc PE est majoritaire dans le copolymère, comme c'est le cas dans le copolymère A contenant 77% en masse de PE, un pic endothermique très large attribué à la fusion des zones cristallines du PE est observable. L'enthalpie de fusion de ce pic est égale à 275 J/g et correspond à un taux de cristallinité égal à 96% pour le bloc PE. Bien que le copolymère A soit riche en PE, des différences en termes de forme et de température sont observées par rapport au pic endothermique de l'homopolymère PE de la Figure 1. La température de fusion maximale  $T_{f \text{ max}}$  des zones cristallines du PE, apparaissant à 104°C pour l'homopolymère, est décalée vers les températures plus basses (75°C) indiquant une moins bonne organisation des structures cristallines du PE par rapport à l'homopolymère. Le même effet est observé sur le pic de cristallisation du PE : la température maximale de cristallisation est décalée de 94°C à 81°C pour le COP A. La zone de fusion comporte quatre contributions distinctes à 62 °C, 75 °C, 80 °C et 82 °C. Trois de ces contributions peuvent être attribuées au bloc PE comme vu pour l'homopolymère PE (voir Figure 1). La contribution restante pouvant alors être attribuée au bloc PEG, dont l'homopolymère présentait un pic unique (voir Figure 2). Le taux de cristallinité du bloc PE dans le COP A calculé et égal à 96% est supérieur au taux de cristallinité calculé de l'homopolymère PE ( $X_c=44\%$ ) dont la masse molaire moyenne en nombre est supérieure. Ce résultat surprenant a été observé par Richards <sup>[21]</sup> et Burch <sup>[22]</sup> pour des PE de très faible masse molaire dont la cristallinité était élevée. Dans le COP A, la longueur du bloc PE est égale à 334 g.mol<sup>-1</sup>. Un PE de masse égale à 700 g.mol<sup>-1</sup> a été analysé par Tung <sup>[23]</sup> qui mesura un taux de cristallinité variant de 98% à une température de 40°C à 5% à une température de 120 °C. Cet effet est alors expliqué par la mobilité des courtes chaînes à s'orienter et à cristalliser. L'abaissement des températures caractéristiques du PE révèle l'influence de la présence du bloc PEG sur la cristallisation du bloc PE. Les courtes chaînes du bloc PE (334 g.mol<sup>-1</sup>) ou la présence du bloc PEG peuvent expliquer le décalage du pic de fusion du PE. **Une première hypothèse d'une gêne du bloc PEG sur l'aptitude du PE à s'organiser dans le cas d'un copolymère riche en PE est ainsi émise.**

Le COP D contenant un bloc majoritaire PEG (83% PEG) a également été étudié par DSC (voir Figure 4.c). Les thermogrammes DSC de ce copolymère sont très proches de ceux de l'homopolymère PEG (Figure 2). En effet, des pics distincts de fusion et de cristallisation apparaissent dans la plage de température des transitions thermiques du PEG. L'enthalpie de fusion du pic endothermique est égale à 162 J/g, correspondant à un taux de cristallinité du

bloc PEG égal à 82%. La température initiale de fusion  $T_{f \text{ initiale}}$  de l'homopolymère égale à 43°C, apparaît sur une gamme plus large de températures dans le cas du copolymère D, entre 35°C et 45°C. La différence de forme de l'endotherme de fusion du bloc PEG dans le copolymère par rapport au PEG seul révèle l'influence du bloc PE sur la cristallinité du PEG dans le copolymère D. L'absence de pics distincts de cristallisation ou de fusion du bloc PE sur le thermogramme DSC du COP D indique que le PE ne semble pas être capable de cristalliser mais influence de manière significative la cristallisation du bloc PEG.

Afin d'aller plus en détails dans la compréhension de l'influence du ratio des blocs PE et PEG sur la cristallinité des copolymères PE-b-PEG, un copolymère de composition intermédiaire est analysé par DSC : le COP C contenant 55% de PEG. Les thermogrammes DSC du COP C (Figure 4.b) révèlent deux endothermes de fusion et deux exothermes de cristallisation. Les pics de fusion des deux blocs présents dans le copolymère sont larges et décalés vers les températures de fusion plus basses par rapport aux homopolymères. La même tendance est observée pour le phénomène de cristallisation. La  $T_{f \text{ max}}$  du bloc PEG est égale à 36°C et celle du PE est égale à 65°C. L'enthalpie de fusion du bloc PEG est égale à 32 J/g et correspond à un taux de cristallinité de 16% pour le bloc PEG. L'enthalpie de fusion du bloc PE est égale à 77 J/g et correspond à un taux de cristallinité de 27% pour le bloc PE. Lorsqu'un bloc n'est pas prépondérant dans le copolymère, comme c'est le cas pour le COP C, chaque bloc est capable de cristalliser. **Un effet important de chaque bloc sur la capacité de l'autre à cristalliser est ainsi mis en évidence.**

#### I.5. Influence de la composition du copolymère sur la cristallinité des blocs PE et PEG

Le Tableau I rassemble les températures de fusion et de cristallisation, ainsi que les taux de cristallinité des homopolymères et copolymères déterminés par DSC. La température initiale et finale de fusion,  $T_{f \text{ initiale}}$  et  $T_{f \text{ finale}}$ , correspondent à la fusion des premiers et derniers cristaux respectivement. La température initiale et finale de cristallisation,  $T_{c \text{ initiale}}$  et  $T_{c \text{ finale}}$ , correspondent à la cristallisation des premiers et derniers cristaux respectivement. La température maximale de fusion  $T_{f \text{ max}}$  correspond au maximum du pic endothermique de fusion.  $T_{c \text{ max}}$  correspond au maximum du pic exothermique de cristallisation.

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

<i>Polymère</i>	<i>Température</i>	<i>Bloc</i>		<i>Cristallinité Xc [%]</i>	
	[°C]	<i>PE</i>	<i>PEG</i>	<i>PE</i>	<i>PEG</i>
PEG	Tc <sub>initial</sub>	-	39	-	95
	Tc <sub>max</sub>		33		
	Tc <sub>final</sub>		24		
	Tf <sub>initial</sub>		43		
	Tf <sub>max</sub>		52		
	Tf <sub>final</sub>		59		
PE	Tc <sub>initial</sub>	101	-	44	-
	Tc <sub>max</sub>	94			
	Tc <sub>final</sub>	0			
	Tf <sub>initial</sub>	20			
	Tf <sub>max</sub>	104			
	Tf <sub>final</sub>	111			
COP A (23% PEG)	Tc <sub>initial</sub>	90	-	94	-
	Tc <sub>max</sub>	81			
	Tc <sub>final</sub>	<10			
	Tf <sub>initial</sub>	17			
	Tf <sub>max</sub>	75			
	Tf <sub>final</sub>	96			
COP C (55% PEG)	Tc <sub>initial</sub>	87	3	27	16
	Tc <sub>max</sub>	65	-3		
	Tc <sub>final</sub>	5	-12		
	Tf <sub>initial</sub>	47	28		
	Tf <sub>max</sub>	65	35		
	Tf <sub>final</sub>	98	45		
COP D (83% PEG)	Tc <sub>initial</sub>	-	37	-	82
	Tc <sub>max</sub>		29		
	Tc <sub>final</sub>		24		
	Tf <sub>initial</sub>		35		
	Tf <sub>max</sub>		54		
	Tf <sub>final</sub>		58		

Tableau I. Températures de fusion et de cristallisation et taux de cristallinité des blocs PE et PEG dans les copolymères à blocs PE-b-PEG.



### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

---

Les analyses DSC ont mis en évidence le taux de cristallinité très élevé de l'homopolymère PEG, égal à 95% pour une masse molaire de 2041 g.mol<sup>-1</sup>. Des taux de cristallinité importants ont également été déterminés dans la littérature pour des masses molaires égales à 1000 g.mol<sup>-1</sup> (X<sub>c</sub>=92,7%) et 2000 g.mol<sup>-1</sup> (X<sub>c</sub>=94%) [18]. Une augmentation de la longueur des chaînes de PEG conduit à un taux de cristallinité plus élevé [17], comme décrit par Li [18] pour un PEG de masse molaire moyenne égale à 20 000 g.mol<sup>-1</sup> correspondant à un taux de cristallinité de 99,2%. Le taux de cristallinité de l'homopolymère PE étudié est égal à 44% pour une masse molaire moyenne égale à 1630 g.mol<sup>-1</sup>. Le taux de cristallinité d'un PE de masse molaire très proche (M<sub>n</sub>=1700 g.mol<sup>-1</sup>) a été déterminé par Mendez-Hernandez égal à 68% [24]. La différence entre la valeur expérimentale de cette étude et celle obtenue dans la littérature peut être expliquée par les limites d'intégration variables d'une étude à l'autre en raison du très large pic endothermique de fusion [25-26].

Dans le cas du COP D, contenant 83% en masse de PEG, le bloc PEG (M<sub>n</sub>=1474 g.mol<sup>-1</sup>) possède un taux de cristallinité élevé comme décrit dans la littérature [18]. Cependant, il est intéressant de noter que ce taux de cristallinité du bloc PEG dans le copolymère est inférieur à celui du PEG seul. Ceci peut dans un premier temps être expliqué par les chaînes de PEG plus courtes dans le copolymère par rapport à l'homopolymère. Cependant, pour des chaînes PEG plus courtes (M<sub>n</sub>=1000 g.mol<sup>-1</sup>) que celles du bloc PE dans le COP D, le taux de cristallinité mesuré dans la littérature reste très élevé et est égal à 92,7% [18]. La diminution de la cristallinité du bloc PEG dans le copolymère est ainsi une conséquence de la présence du bloc PE. Lorsque le pourcentage massique de PEG diminue dans le copolymère, la longueur des chaînes PEG décroît également, la longueur du bloc PE restant constante pour tous les copolymères. Une diminution de la proportion du bloc PEG dans le copolymère induit une baisse du taux de cristallinité passant de 82% pour le COP D (83% en masse de PEG) à 16% pour le COP C (55% en masse de PEG). De plus, dans le cas du COP A ne contenant que 23% en masse de PEG, la fusion des zones cristallines du PEG n'est pas identifiée par DSC, en raison de la présence du large pic de fusion du PE. Les analyses DSC ont également mis en évidence un abaissement des températures de fusion et de cristallisation du bloc PEG lorsque la proportion de PEG décroît dans le copolymère, preuve de la formation de cristaux moins bien ordonnés du fait de la présence du bloc PE.

Il est également intéressant d'étudier la cristallisation du bloc PE dans les copolymères. Les analyses DSC ont révélé un taux de cristallinité très élevé du bloc PE (94%) pour le COP A contenant 77% en masse de PE. Un taux de cristallinité de 27% pour le bloc PE est observé pour le COP C (45% en masse de PE), bien que la longueur du bloc PE reste inchangée. Cette diminution de cristallinité est la conséquence de la présence d'un bloc PEG plus long qui limite les interactions entre chaînes PE. Cette tendance est confirmée pour le COP D (17% en masse de PE) où aucun pic de fusion ou de cristallisation du PE n'est observé sur les thermogrammes DSC. Les résultats présentés dans le Tableau I indiquent également un abaissement des températures de fusion et de cristallisation du bloc PE lorsque la proportion en PE est décroissante, caractéristique de structures cristallines moins bien organisées.

## II. MORPHOLOGIE ET CROISSANCE DES STRUCTURES CRISTALLINES

### II.1. Polyéthylène

Deux morphologies de structures cristallines caractéristiques du PE sont décrites dans la littérature : des lamelles <sup>[1]</sup> ou des sphérolites <sup>[26]</sup>. La morphologie de film épais de polyéthylène est observée par microscopie optique en lumière polarisée à température ambiante. Des sphérolites de diamètre variant entre 20  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  sont observées à température ambiante. Sous polariseurs croisés, les zones blanches correspondent aux lamelles orientées à  $45^\circ$  modulo  $\pi/2$  par rapport au plan de polarisation et les zones noires correspondent soit aux lamelles orientées à  $0^\circ$  modulo  $\pi/2$  par rapport au plan de polarisation soit aux zones amorphes. L'intensité transmise passe de blanc à noir progressivement (niveau de gris) lorsque l'inclinaison des lamelles passe de  $45^\circ$  à  $0^\circ$  (modulo  $\pi/2$ ). Les sphérolites de PE sont composées d'un empilement radial de lamelles séparées par des zones amorphes interlamellaires et produisent ainsi une image caractéristique en « croix de Malte ». La fusion du polyéthylène a été suivie à l'aide d'une caméra CCD entre  $30^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$  grâce à la cellule chauffante. Lors de la fusion du film épais de PE, entre  $86^\circ\text{C}$  et  $89^\circ\text{C}$ , des différences morphologiques sont observées (voir Figure 5). En effet, les structures cristallines formées durant la cristallisation secondaire fondent entre  $25^\circ\text{C}$  et  $86^\circ\text{C}$ , puis les cristaux formés durant la cristallisation primaire fondent au-delà de  $86^\circ\text{C}$ .

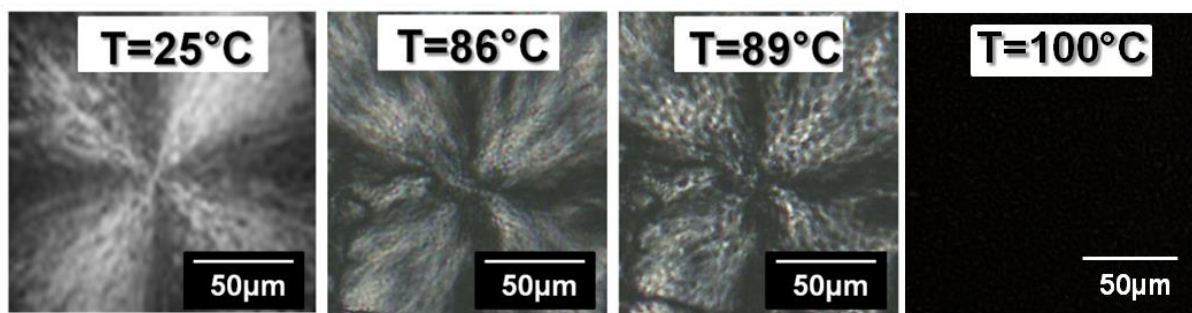


Fig. 5. Fusion d'une sphérolite de polyéthylène observée par microscopie optique en lumière polarisée lors du chauffage.

La Figure 6 présente les images de cristallisation du PE obtenues par microscopie optique lors d'un refroidissement anisotherme de 120°C à 25°C à 2°C/min. La nucléation et la croissance des sphérolites dans la phase amorphe est clairement visible sur les images prises entre 102°C et 99°C.

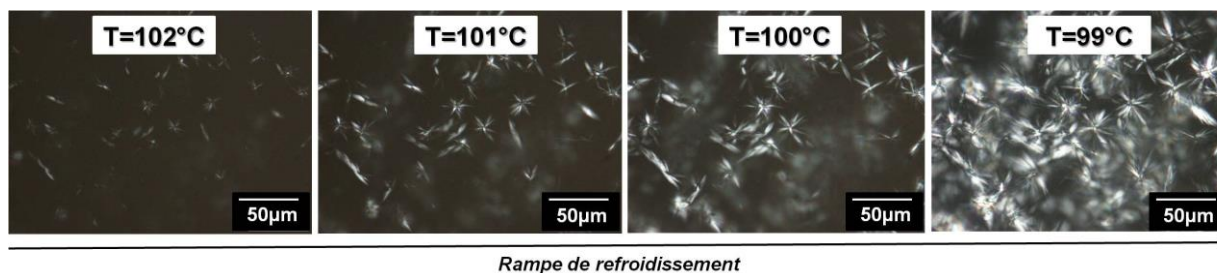


Fig. 6. Cristallisation de sphérolites de polyéthylène observée par microscopie optique en lumière polarisée lors d'une rampe de refroidissement.

A partir des images enregistrées à chaque degré (soit toutes les 30 secondes) lors de la rampe de refroidissement, il a été possible de déterminer la vitesse de croissance des sphérolites de PE. Le rayon des sphérolites est mesuré à chaque degré, le temps écoulé entre deux degrés étant calculé à partir de la valeur de vitesse de refroidissement. L'évolution du rayon des sphérolites et de leur vitesse de croissance en fonction de la température de cristallisation de l'homopolymère PE sont présentées sur la Figure 7. Les valeurs moyennes du graphique sont obtenues sur 3 échantillons. La croissance des sphérolites de PE est observée entre 104°C et 96°C. Le rayon des sphérolites augmente rapidement entre 104°C et 96°C indiquant une grande mobilité des chaînes PE. La taille maximale des sphérolites est de 40 µm lorsque la température de cristallisation atteint 95,5°C. La cristallisation des sphérolites en dessous de 95°C n'est pas enregistrée car les sphérolites cristallisent hors du plan focal et n'apparaissent pas nettement.

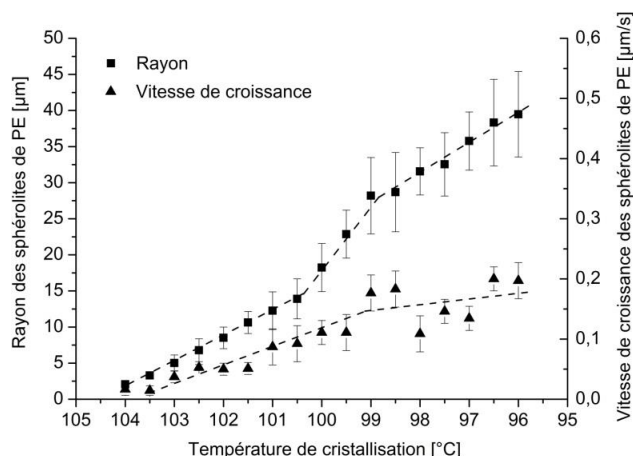


Fig. 7. Evolution du rayon et de la vitesse de croissance des sphérolites de PE en fonction de la température de cristallisation obtenue par microscopie optique (régime anisotherme).

Les températures de cristallisation du PE étudié sont très proches de celles observées par Hoffman <sup>[27]</sup> et Tavichai <sup>[28]</sup> pour des LDPE cristallisant sous forme de sphérolites entre 117°C et 125 °C. Cependant, ces températures de cristallisation issues de la littérature sont légèrement plus élevées que celles observées pour l'homopolymère PE de cette étude. Les températures de cristallisation mentionnées correspondent à des PE dont la masse molaire moyenne en nombre la plus faibles et égale à  $M_n=3600 \text{ g.mol}^{-1}$  <sup>[28]</sup>. La masse deux fois plus faible de l'homopolymère utilisé dans cette étude peut ainsi expliquer les températures de cristallisation plus basses que 125°C.

Lorsque la température du film de PE diminue depuis la température de fusion (120°C), le rayon des sphérolites augmente rapidement entre 104°C et 99°C jusqu'à 0,14 μm/s puis ralentit entre 99°C et 95°C jusqu'à 0,2 μm/s. Il est important de remarquer que la vitesse de croissance des sphérolites de PE augmente lorsque la température de cristallisation diminue. Des sphérolites de PE cristallisant à une vitesse variant de 0,4 μm/s <sup>[29]</sup> pour des polyéthylènes linéaires à basse densité à 100 μm/s <sup>[30]</sup> pour des polyéthylènes linéaires à haute densité, sont observées dans la littérature. La faible vitesse de croissance de 0,2 μm/s est en accord avec les études de Tavachai <sup>[28]</sup> pour des polyéthylènes linéaires à basse densité.

## II.2. Polyéthylène glycol

La morphologie d'un film épais de PEG a été observée par microscopie optique en lumière polarisée à température ambiante. De larges sphérolites variant de 200 μm à 2 mm de diamètres sont observées. Leur croissance s'arrête lorsque deux sphérolites se rencontrent,

comme sur la Figure 8. Ces structures sont caractéristiques de la phase cristalline du PEG <sup>[17][31]</sup>. A partir des images de la Figure 8 obtenues par microscopie optique lors d'un refroidissement ( $120^{\circ}\text{C} \rightarrow 25^{\circ}\text{C}$  à  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), il est possible de déterminer la taille et la vitesse de croissance des sphérolites de PEG en fonction de la température de cristallisation.

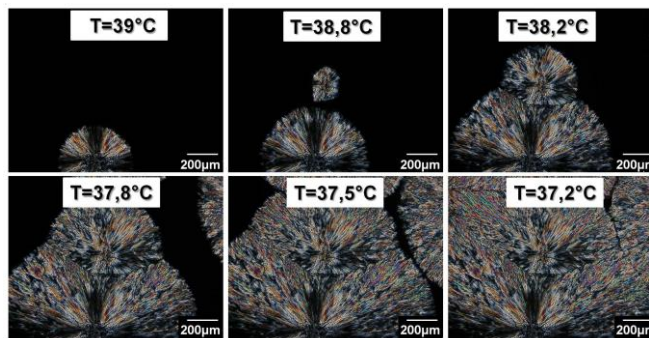


Fig. 8. Cristallisation de sphérolites de polyéthylène glycol observée par microscopie optique en lumière polarisée lors d'un refroidissement.

L'évolution de la taille et de la vitesse de croissance des sphérolites de PEG est présentée sur la Figure 9. Le rayon des sphérolites augmente rapidement entre  $39,8^{\circ}\text{C}$  et  $38,1^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $90\text{ }\mu\text{m}$  puis moins rapidement entre  $38,1^{\circ}\text{C}$  et  $36,8^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $100\text{ }\mu\text{m}$ . La vitesse de croissance suit la même tendance : lorsque la température de cristallisation diminue, la vitesse de croissance diminue en raison de l'augmentation de la viscosité du polymère fondu devenant de plus en plus élevée et limitant la taille et la vitesse de croissance des sphérolites de PEG.

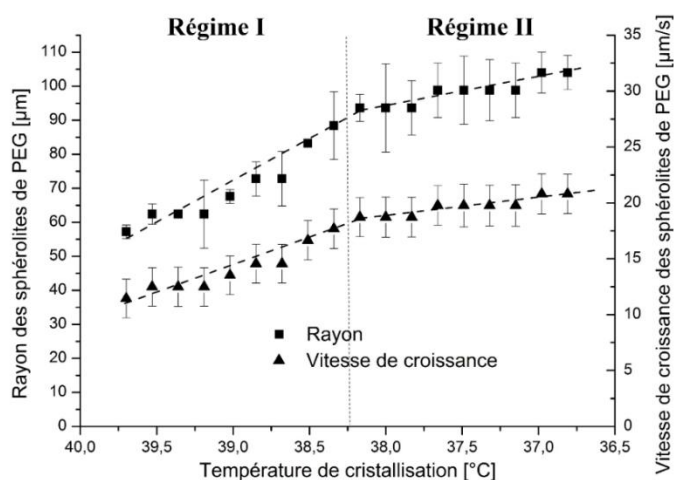


Fig. 9. Evolution du rayon et de la vitesse de croissance des sphérolites de PEG en fonction de la température de cristallisation obtenue par microscopie optique.

La morphologie sous forme de sphérolites a été observée dans de nombreuses études <sup>[17-19]</sup>, avec des diamètres allant jusqu'à 4 cm pour une vitesse de croissance de 0,14 cm/s entre 56°C et 50°C <sup>[17][31]</sup>. La valeur expérimentale de la vitesse de croissance des sphérolites de l'homopolymère PEG est très basse comparée à l'étude de Pereira <sup>[31]</sup> et peut être expliquée par la très grande différence de masse molaire utilisée. La vitesse de croissance des sphérolites augmente de 10 à 15  $\mu\text{m/s}$  lors du premier régime, puis augmente plus progressivement dans le second régime. La vitesse moyenne de croissance des sphérolites de PEG dans le Régime II est égale à 17  $\mu\text{m/s}$ . Cette valeur sera déterminante pour révéler l'influence du bloc PE dans les copolymères PE-b-PEG. Tout comme pour le PE, la vitesse de croissance du PEG augmente lorsque la température de cristallisation diminue. Cette évolution de la vitesse de croissance est en accord avec les courbes classiques de cinétique de croissance des polymères <sup>[32]</sup> en forme en « cloche » : la vitesse de croissance augmente avec la température de cristallisation qui diminue jusqu'à atteindre une vitesse maximale. Cette vitesse diminue ensuite lorsque la température de cristallisation continue de diminuer, conférant une forme dite en « cloche » à la courbe. Le passage du régime I au régime II est induit par le repliement des chaînes au sein des lamelles cristallines pour des raisons cinétiques de survie du cristal <sup>[33]</sup>.

### II.3. Copolymère à blocs PE-b-PEG riche en PEG

La morphologie d'un film épais de COP D contenant 83% en masse de PEG a été observée par microscopie optique en lumière polarisée. Le couplage avec une cellule chauffante a permis d'appliquer une rampe de chauffe et de refroidissement au film afin d'enregistrer les phénomènes de fusion et de cristallisation. Les images du film épais de COP D enregistrées lors du refroidissement (120°C → 25°C à 2°C/min) sont présentées sur la Figure 10. Lorsque la température de cristallisation diminue depuis 120°C, des germes cristallins de tailles croissantes apparaissent entre 83°C et 64°C dans une phase continue (nucléation homogène). Lors de ce refroidissement, une croissance de lames superposées aléatoirement est observée. Bien que la cristallisation du bloc PE du COP D ne soit pas visible sur le thermogramme DSC (voir Figure 4), ces températures de cristallisation sont proches de celles observées pour l'homopolymère PE par DSC sur la Figure A (entre 101°C et 19°C) et par microscopie optique sur la Figure E (entre 102°C et 99°C). Les structures apparaissant entre 83°C et 64°C peuvent ainsi être attribuées à la cristallisation du bloc PE sous forme de lamelles dans le COP D. L'homopolymère PE de faible masse étudié par



### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

microscopie optique révélait une organisation des lamelles de PE sous forme de sphérolites (voir Figure 6). On passe ainsi d'une morphologie sphérolitique dans le cas de l'homopolymère PE à une morphologie lamellaire dans le copolymère. **Cette transition de morphologie des structures cristallines du PE confirme la gêne du bloc PEG sur la cristallisation du PE lorsque la proportion de PEG dans le copolymère PE-b-PEG est prépondérante.**

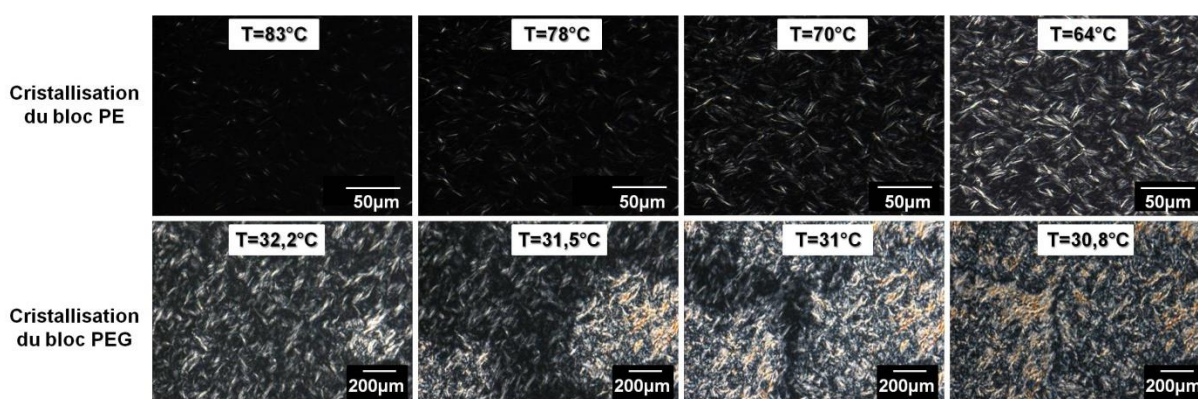


Fig. 10. Cristallisation du bloc a) Polyéthylène et b) Polyéthylène glycol dans le COP D (83% en masse de PEG) observée par microscopie optique en lumière polarisée.

L'influence du bloc PEG sur la cristallisation du bloc PE dans le COP D est confirmée sur le graphique de l'évolution de la taille et de la vitesse de croissance des lamelles de PE (voir Figure 11). La longueur maximale des lamelles de PE est égale à 11 µm et est ainsi bien inférieure au rayon des sphérolites mesuré à la fin de la cristallisation de l'homopolymère PE (égal à 40 µm). Afin d'atteindre la taille maximale de lamelle, le bloc PE dans le COP D nécessite une plage de température de cristallisation beaucoup plus importante que pour l'homopolymère. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la viscosité à l'état fondu du bloc PEG pour ces températures qui ralentit la cristallisation du bloc PE. En effet, la vitesse de croissance des lamelles de PE est maximale pour 80°C (0,035 µm/s) et décroît avec la température de cristallisation décroissante. Cette évolution de la vitesse de croissance n'est pas classique pour les lamelles de PE <sup>[34-35]</sup>. En effet, lorsque la température de cristallisation du COP D diminue, le PEG fondu devient de plus en plus visqueux, limitant la croissance des lamelles de PE. Cette vitesse de croissance des lamelles de PE est presque 10 fois plus faible que celle des sphérolites de l'homopolymère PE, révélant l'influence du bloc PEG sur la cristallisation du bloc PE dans le COP D (83% en masse de PEG).

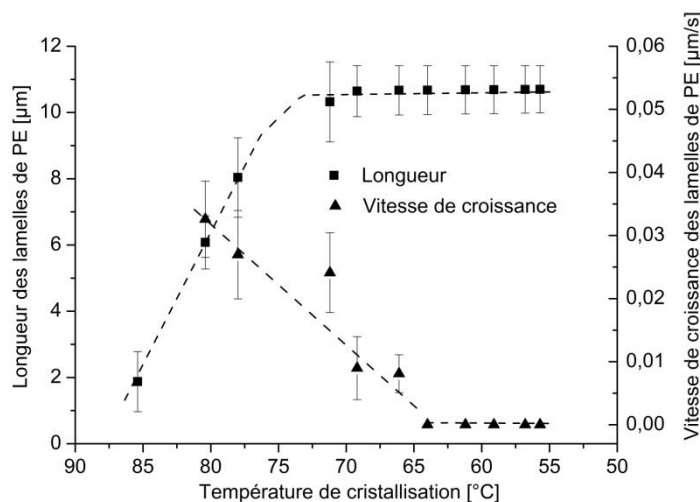


Fig. 11. Evolution de la longueur et de la vitesse de croissance des lamelles de PE dans le COP D (83% en masse de PEG) en fonction de la température de cristallisation, obtenues par microscopie optique.

Lorsque la température de cristallisation du film épais de COP D riche en PEG continue de diminuer en dessous de 50°C, des sphérolites apparaissent autour de 32°C environ, et croissent à travers les lamelles de PE déjà cristallisées (voir Figure 10). Ces structures cristallines sont attribuées au bloc PEG et recouvrent la totalité du film épais. Le diamètre des sphérolites varie de 200 μm à 800 μm, et sont donc très proches des tailles des sphérolites de l'homopolymère PEG. Cependant, la vitesse de croissance des sphérolites dans le COP D est fortement modifiée par rapport au PEG seul (17 μm/s).

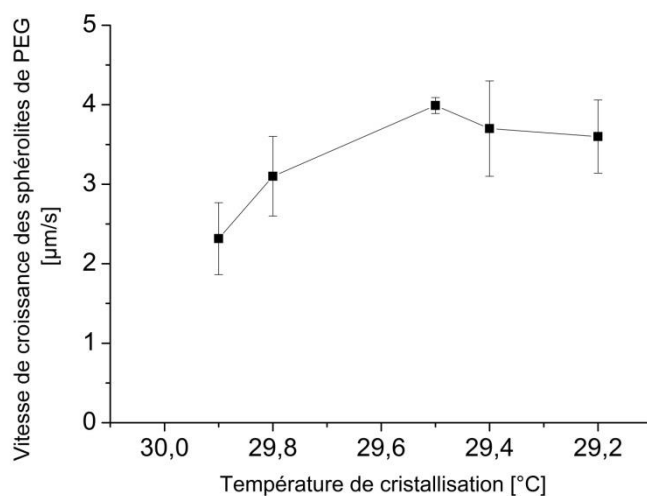


Fig. 12. Vitesse de croissance des sphérolites de PEG dans le COP D (83% en masse de PEG) en fonction de la température de cristallisation obtenue par microscopie optique.



La cristallisation du bloc PEG dans le copolymère s'effectue sur une plage de températures étroite. Cette plage de température étroite étant également observée pour l'homopolymère PEG (voir Figure 4.c). De plus, la vitesse de croissance maximale des sphérolites PEG est égale à 4  $\mu\text{m/s}$ , ce qui est environ 4 fois plus faible que la vitesse de croissance des sphérolites de l'homopolymère PEG. **Cette valeur indique une gêne très importante du bloc PE sur la cristallisation du bloc PEG, notamment en raison de la présence de blocs PE ayant déjà cristallisé.**

#### II.4. Copolymère à blocs PE-b-PEG riche en PE

La morphologie du COP A contenant 77% en masse de PE a été observée par microscopie optique en lumière polarisée. Afin d'obtenir des informations sur les structures cristallines d'un copolymère PE-b-PEG contenant un bloc majoritaire PE, une rampe de chauffe et de refroidissement ont été successivement appliquées au film épais. Lors de la rampe de refroidissement, la croissance de sphérolites de PE est observée par microscopie optique entre 95°C et 70°C. Les images de la croissance des sphérolites de PE lors de la cristallisation du COP A sont présentées sur la Figure 13. Il est intéressant de noter que le mode de cristallisation du bloc PE passe d'une morphologie de type « empilement de lamelles » dans un copolymère PE-b-PEG possédant un bloc majoritaire PEG à une morphologie sphérolitique lorsque le bloc PE est dominant dans le copolymère. Ainsi, lorsque le bloc PE est dominant dans le copolymère, il se comporte comme un homopolymère PE en terme de morphologie des structures cristallines.

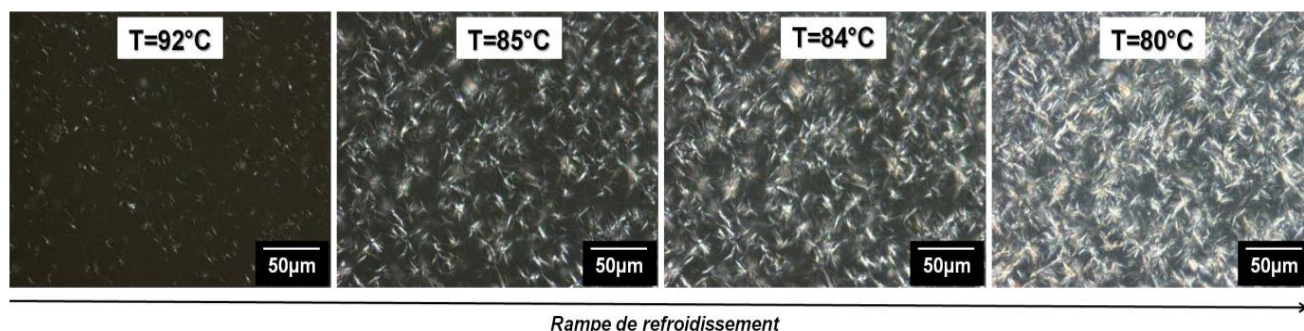


Fig. 13. Cristallisation du bloc PE dans le COP A (23% en masse de PEG) observée par microscopie optique en lumière polarisée.

La Figure 14 présente les évolutions de la taille et de la vitesse de croissance des sphérolites de PE en fonction de la température de cristallisation du COP A obtenues à partir des images enregistrées par la caméra du microscope optique. Les sphérolites de PE ont un

rayon moyen maximal de 16  $\mu\text{m}$ , ce qui est bien inférieur au rayon moyen maximal mesuré pour les sphérolites de l'homopolymère PE égal à 40  $\mu\text{m}$ . **Le bloc PEG, bien que très minoritaire dans le copolymère, tend à limiter la croissance cristalline du bloc PE.**

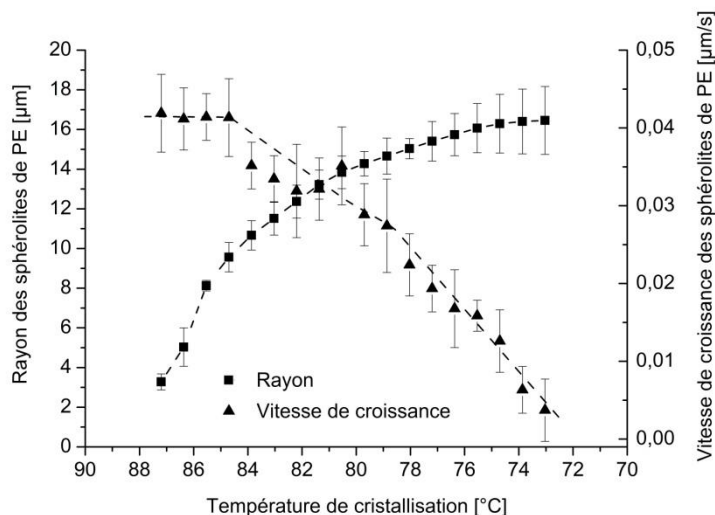


Fig. 14. Evolution de la longueur et de la vitesse de croissance des lamelles de PE dans le COP A (23% en masse de PEG) en fonction de la température de cristallisation, obtenue par microscopie optique.

La cristallisation du bloc PE intervient sur une plage de températures plus étroite pour le COP A que pour le COP D, notamment en raison de la présence plus importante dans le COP D de séquences PEG non cristallisées limitant la cristallisation du bloc PE. Tout comme pour le COP D (voir Figure 11), la vitesse de croissance des structures cristallines du PE décroît lorsque la température de cristallisation décroît dans le COP A. Dans le cas de l'homopolymère PE, la vitesse de croissance des structures cristallines du PE augmente lorsque la température de cristallisation décroît. Le bloc PEG lié de façon covalente au bloc PE dans les copolymères induit une évolution contraire de la vitesse de croissance des structures cristallines du bloc PE par rapport au PE seul, probablement due à la gêne occasionnée par le bloc PEG fondu qui devient de plus en plus visqueux lorsque la température diminue. La vitesse maximale de croissance des lamelles de PE atteint un plateau entre 88  $^{\circ}\text{C}$  et 84  $^{\circ}\text{C}$ , ce qui n'était pas visible pour le bloc PE dans le cas du COP D riche en PEG. Ceci peut s'expliquer par la proportion moins importante de PEG fondu dans le copolymère. La cristallisation du bloc PEG n'est pas visible dans le COP A par microscopie optique, confirmant l'absence d'endotherme de fusion distinct du PEG sur le thermogramme DSC du COP A. **Comme le bloc PEG est en minorité dans le COP A (23% en masse de**

PEG), il ne cristallise pas ou cristallise à travers le réseau dense créé par les lamelles de PE.

Un autre copolymère riche en PE, COP B, contenant 70% en masse de PE a également été étudié par DSC et microscopie optique en film épais. Les propriétés thermiques et la cristallinité de ce copolymère sont très proches de celles du COP A contenant 77% en masse de PE. Le bloc PE très cristallin ( $X_c=95\%$ ), cristallise sous forme de sphérolites atteignant un rayon maximal de 16  $\mu\text{m}$ . La vitesse de croissance des sphérolites du COP B décroît lorsque la température de cristallisation décroît.

#### II.5. Copolymère à blocs PE-b-PEG de ratio PE/PEG équivalent

Afin de mieux comprendre l'influence de la composition du copolymère sur la morphologie des structures cristallines, un film épais de COP C contenant 45% en masse de PEG a été étudié par microscopie optique en lumière polarisée. Ce copolymère présente l'avantage d'avoir une composition intermédiaire entre COP A et COP D. Sur les thermogrammes DSC, COP C possède un endotherme de fusion et un exotherme de cristallisation distincts pour chaque bloc. Deux cristallisations distinctes peuvent ainsi être attendues lors du refroidissement appliqué au COP C depuis la température de fusion du copolymère. La Figure 15 présente les images enregistrées par la caméra CCD du microscope optique lors du refroidissement.

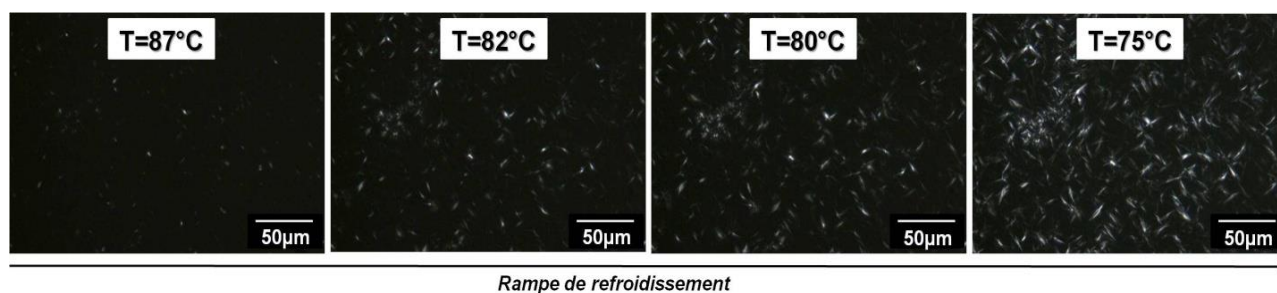


Fig. 15. Cristallisation du bloc PE dans le COP C (55% en masse de PEG) observée par microscopie optique en lumière polarisée (vitesse de refroidissement 2°C/min).

Seule la cristallisation lamellaire du PE est observée, entre 98°C et 70°C. La proportion du bloc PEG dans le COP C est ainsi suffisante pour empêcher le bloc PE de cristalliser sous forme de sphérolites. Les évolutions de la taille et de la vitesse de croissance en fonction de la température de cristallisation du COP C sont présentées sur la Figure 16.

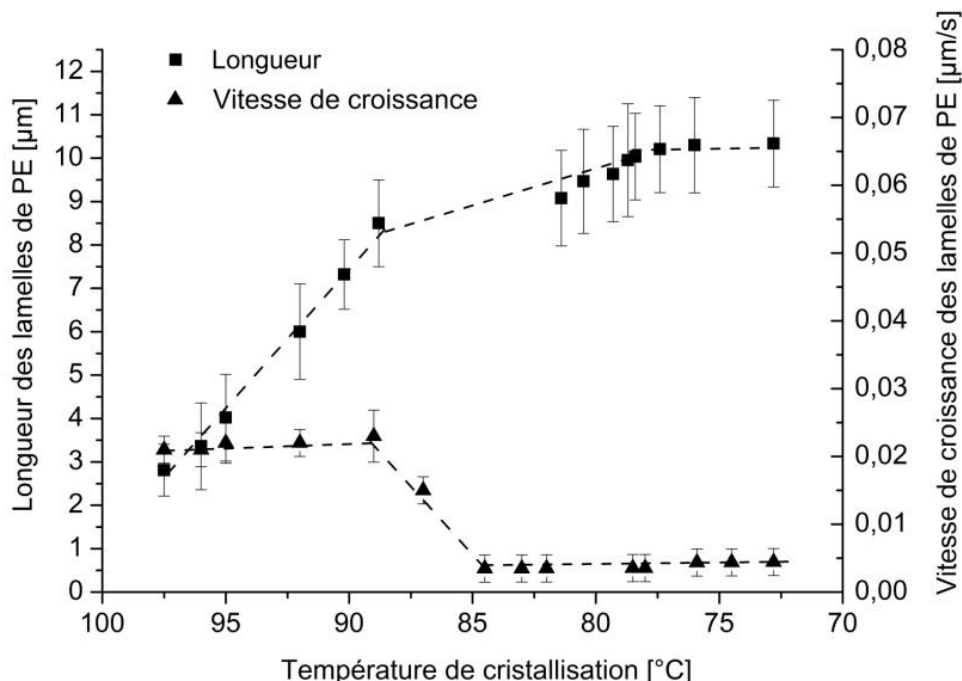


Fig. 16. Evolution de la longueur et de la vitesse de croissance des lamelles de PE dans le COP C (55% en masse de PEG) en fonction de la température de cristallisation, obtenue par microscopie optique.

Les lamelles de PE atteignent une taille moyenne maximale de 10  $\mu\text{m}$ , qui est très proche de la taille maximale des lamelles de PE cristallisées dans le COP D contenant un bloc majoritaire de PEG. **Cela signifie qu'au-delà de 50% en masse de PEG dans le copolymère, le bloc PEG empêche le bloc PE de cristalliser sous forme de sphérolites.** La vitesse de croissance des lamelles de PE est très lente, inférieure à 0,02  $\mu\text{m/s}$ , ce qui est deux fois plus lent que la vitesse de croissance des sphérolites de PE dans le COP A (0,04  $\mu\text{m/s}$ ) contenant un bloc majoritaire de PE. La croissance des lamelles de PE est ainsi fortement limitée par la présence du bloc PEG lié de façon covalente au bloc PE et également par la viscosité importante du PEG fondu lors de la cristallisation du PE. La cristallisation du PEG n'est pas visible lors du refroidissement allant de 120°C à la température ambiante à une vitesse de 2°C/min. Ceci est cohérent avec le fait que les thermogrammes DSC du COP C ont montré un phénomène de cristallisation du PEG entre 3°C et -12°C pour le bloc PEG, ce qui est inférieur à la température ambiante.

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

---

#### II.6. Influence de la composition du copolymère sur la cristallisation des blocs PE et PEG

Le Tableau II synthétise les résultats obtenus pour la taille et la vitesse de croissance de chaque bloc PE et PEG dans les copolymères PE-b-PEG de différentes compositions (obtenus par microscopie optique en lumière polarisée). Le tableau récapitulatif comparant les températures caractéristiques des transitions thermiques et les taux de cristallinité obtenus par microscopie optique et par DSC est donné en Annexe I.

	Composition	Structure cristalline PEG		Structure cristalline PE	
	Bloc PEG	Taille	Vitesse	Taille	Vitesse
	[% massique]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m/s}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m/s}$ ]
PE	0	-	-	20-100	0,2
COP A	23	-	-	16	0,04
COP C	55	-	-	10	0,02
COP D	83	200-800	4	10	0,03
PEG	100	200-2000	17	-	-

TABLEAU II. Taille et vitesse moyenne maximale de croissance des structures cristallines du bloc PE et PEG dans les copolymères à blocs PE-b-PEG et homopolymères PE et PEG (déterminées par microscopie optique).

Concernant la cristallisation du bloc PEG, une bonne corrélation entre les résultats obtenus par microscopie optique et par DSC est observée. En effet, pour une proportion importante en PEG dans le copolymère (COP D), de larges sphérolites de 200  $\mu\text{m}$  sont observées, tout comme pour le PEG seul. Ces informations confirment le taux de cristallinité important mesuré par DSC du PEG seul et du bloc PEG dans le COP D. Cependant, la vitesse de croissance des sphérolites PEG dans le COP D est 4 fois plus lente que pour le PEG seul. Le bloc PE gêne la cristallisation du bloc PEG par le réseau de lamelles PE solidifiées à plus hautes températures. La microscopie optique ne permet pas d'observer la cristallisation du bloc PEG pour le COP A, ce qui confirme l'absence d'endotherme de fusion ou de cristallisation du bloc PEG sur le thermogramme DSC de ce copolymère riche en PE. De plus, la cristallisation du PEG n'est pas observée par microscopie optique dans le cas du COP C en raison de la très basse température de cristallisation du bloc PEG.

Les informations sur la cristallinité du bloc PE obtenues par DSC sont également appuyées par les observations en microscopie optique. Lorsque le bloc PE est majoritaire dans le copolymère (77% en masse de PE), le bloc PE est capable de s'organiser sous forme de sphérolites de très petites tailles (rayon de 16  $\mu\text{m}$ ) cristallisant à 0,04  $\mu\text{m/s}$ . Lorsque le bloc PE cristallise en présence du bloc PEG, la vitesse de croissance des sphérolites de PE est 5 fois plus lente que celles des sphérolites de l'homopolymère PE. Malgré la cristallinité importante du bloc PE dans le COP A riche en PE, le bloc PEG influe fortement sur la cristallisation du bloc PE, comme l'indique la diminution de la vitesse de croissance des sphérolites de PE. Lorsque la proportion de PE décroît dans le copolymère (COP C et COP D), les structures cristallines sont moins bien organisées, sous forme d'empilement lamellaire partiel. Bien qu'aucun pic de fusion ou de cristallisation du bloc PE ne soit visible sur le thermogramme DSC du COP D contenant 17% en masse de PE, la croissance de lamelles de PE est observée par microscopie optique. Ceci peut-être expliqué par l'isotherme à 120°C pendant 1 heure appliqué au copolymère avant la rampe de refroidissement en microscopie optique.

### III. ETUDE DE LA CRISTALLINITE PAR FTIR

#### III.1. Spectre infrarouge du Polyéthylène

##### *III.1.1 Analyse des bandes d'absorption de la phase cristalline du PE par ATR*

Le spectre infrarouge en mode ATR du PE ( $M_n=1630 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans la région 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  est présenté sur la Figure 17. L'analyse par infrarouge en mode ATR permet d'une part d'attribuer les modes de vibration caractéristiques du PE, et d'autre part d'identifier les modes de vibration caractéristiques de la phase cristalline et de la phase amorphe.

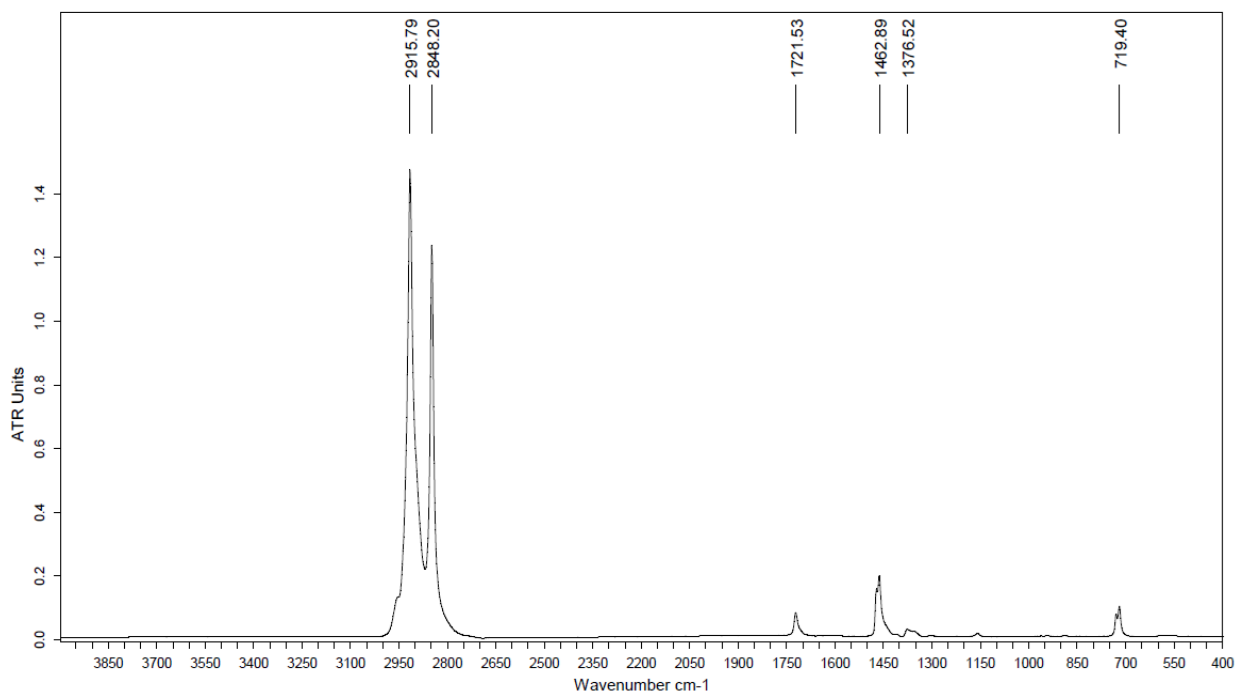


Fig. 17. Spectre infrarouge en mode ATR du PE ( $M_n=1630 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Les positions et attributions des bandes d'absorption du spectre du PE sont données dans le Tableau III. Les études de spectres de polyéthylène à partir de la théorie des groupes de Krimm <sup>[36-37]</sup> ont été utilisées pour l'attribution des bandes d'absorption du spectre de la Figure 17. Des études infrarouges plus récentes sont en accord avec l'interprétation de Krimm <sup>[38-39]</sup>. Les modes de vibrations utilisés dans l'attribution des bandes d'absorption sont rappelés ci-dessous:

- $\nu$  pour le mode élongation (*stretching*)
- $\delta$  pour le mode déformation (*bending*)
- $\gamma_r$  pour le mode balancement (*rocking*)
- $\gamma_w$  pour le mode agitation (*wagging*)
- $\gamma_t$  pour le mode torsion (*twisting*)

Les orientations // et  $\perp$  correspondent à un moment dipolaire orienté parallèlement et perpendiculairement à l'axe de la chaîne, respectivement. Les suffixes s et a correspondent aux modes de vibration symétrique et antisymétrique par rapport à l'axe de la chaîne.



### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

Fréquence [cm <sup>-1</sup> ]	Attribution	Orientation	Phase
2958	$\nu_a$ (CH <sub>3</sub> )	-	
2916	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> )	⊥	<b>A,C</b>
2875	$\nu_s$ (CH <sub>3</sub> )	-	<b>A</b>
2848	$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )	⊥	<b>A,C</b>
1721	—	⊥	
1471	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	⊥	<b>C</b>
1461	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	⊥	<b>A,C</b>
1448	$\delta$ (CH <sub>2</sub> )	-	
1377	$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> )	//	<b>A</b>
1352	$\gamma_w$ (CH <sub>2</sub> )	//	<b>A</b>
1303	$\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> )	//	<b>A</b>
1158	—	//	
1080	$\nu$ (C-C)	⊥	<b>A</b>
1065	$\nu$ (C-C)	⊥	
888	$\gamma_r$ (CH <sub>3</sub> )	⊥	
730	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> )	⊥	<b>C</b>
717	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> )	⊥	<b>A, C</b>

TABLEAU III. Attribution des bandes d'absorption infrarouges du spectre du PE (Mn=1630 g.mol<sup>-1</sup>). Les lettres « A » et « C » correspondent à la phase amorphe et cristalline respectivement.

Plusieurs études ont permis d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques de la phase cristalline et de la phase amorphe du PE [36-39]. L'intérêt de l'identification de ces bandes est de déterminer le taux de cristallinité de l'homopolymère PE, puis du bloc PE dans les différents copolymères à blocs PE-b-PEG étudiés. De manière qualitative, l'analyse du spectre du polyéthylène révèle la présence de modes de vibration caractéristiques de la phase amorphe et de la phase cristalline, en accord avec le fait que le polyéthylène soit semi-cristallin. Deux modes de vibration à 1471 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  CH<sub>2</sub>) et 730 cm<sup>-1</sup> ( $\gamma_r$  CH<sub>2</sub>) sont caractéristiques de la phase cristalline uniquement. Ces bandes d'absorption forment chacune un doublet avec les bandes d'absorption caractéristiques à la fois de la phase amorphe et de la



phase cristalline à  $1461\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta\text{ CH}_2$ ) et  $717\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma_r\text{ CH}_2$ ). La décomposition spectrale de ces doublets peut ainsi permettre une détermination quantitative du taux de cristallinité du polymère. Le rapport entre l'intensité de la bande cristalline ( $730\text{ cm}^{-1}$  et  $1471\text{ cm}^{-1}$ ) et l'intensité de la bande caractéristique des deux contributions cristalline et amorphe ( $717\text{ cm}^{-1}$  et  $1461\text{ cm}^{-1}$ ) a permis de calculer un taux de cristallinité suivant l'équation (1) suivante :

$$X_c = \frac{I(C)}{I(A+C)} \times 100 \quad (1)$$

Le taux de cristallinité calculé à partir de l'équation et des intensités des bandes d'absorption du doublet  $717\text{ cm}^{-1}/737\text{ cm}^{-1}$  est égal à 59%. Le taux de cristallinité calculé à partir de l'équation (1) et des intensités des bandes d'absorption du doublet  $1461\text{ cm}^{-1}/1471\text{ cm}^{-1}$  est égal à 44%. La valeur de 44% est identique à celle mesurée par DSC pour l'homopolymère PE (voir Tableau I). L'intensité des bandes d'absorption du doublet à  $1461\text{ cm}^{-1}/1471\text{ cm}^{-1}$  permettrait ainsi de calculer, complémentirement à la DSC, le taux de cristallinité du PE.

Hagemann <sup>[40]</sup> décrit une autre méthode pour déterminer le taux de cristallinité du PE par spectroscopie infrarouge à partir de ces doublets. Il suggère un calcul du taux de cristallinité du PE à partir des intensités des bandes d'absorption de chaque doublet du PE 100% amorphe et de celles du PE semi-cristallin de chaque doublet. Afin d'obtenir le spectre infrarouge du polyéthylène 100% amorphe, l'homopolymère PE est chauffé au-delà de sa température de fusion et analysé à l'état fondu par spectroscopie infrarouge en transmission.

#### *III.1.2 Détermination du taux de cristallinité du PE par transmission*

L'analyse du PE en spectroscopie infrarouge par transmission couplée avec une cellule chauffante présente deux avantages. Le premier est d'observer l'influence de la température sur les modifications spectrales en termes de forme, d'intensité, de largeur et de position. Le deuxième est d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques de la phase amorphe du PE uniquement. Bien que plusieurs études <sup>[38-40]</sup> aient permis de révéler ces bandes d'absorption caractéristiques de la phase amorphe, l'intérêt de ces observations est d'analyser la réponse spectrale d'un homopolymère PE de faible masse (proche de celle du bloc PE constituant les copolymères PE-b-PEG). Ces informations seront alors indispensables pour la compréhension

de la variation de la cristallinité du bloc PE dans les copolymères PE-b-PEG une fois adsorbés sur un substrat solide.

Pour cela, le PE broyé en fine poudre est mélangé avec une poudre de KBr, le mélange est pressé sous forme de pastilles. La pastille est placée dans une platine chauffante reliée au spectromètre, et chauffée depuis 25°C jusqu'à 120° ( $T > T_{f \text{ finale}}$ ) à 2°C/min. Un spectre infrarouge en transmission est enregistré tous les degrés, soit toutes les 30 secondes. Le spectre de la pastille de KBr pure à chaque degré est utilisé comme référence pour chaque spectre échantillon enregistré.

Le spectre infrarouge de l'homopolymère PE au-delà de sa température de fusion à 120°C (100% amorphe) est comparé à celui obtenu à 25°C pour chaque doublet. La comparaison de ces spectres est présentée sur la Figure 18.

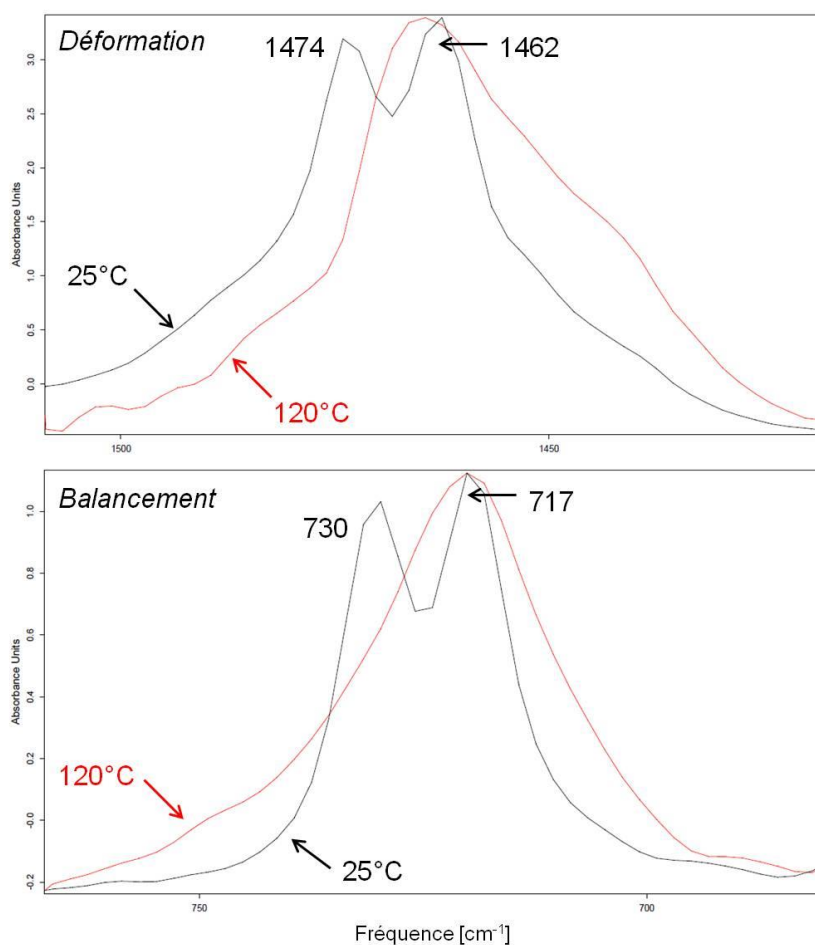


Fig.18. Spectres infrarouge (transmission) du PE semi-cristallin (25°C) et du PE 100% amorphe (120°C) pour les régions 650-800 cm<sup>-1</sup> et 1400-1520 cm<sup>-1</sup>.

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

---

Lorsque le PE est totalement fondu, et par conséquent 100% amorphe, le doublet à 717 cm<sup>-1</sup> et 730 cm<sup>-1</sup> se transforme en un large pic à 720 cm<sup>-1</sup>. Cette bande d'absorption est caractéristique de la phase amorphe et d'une structure désorganisée du PE [41]. De la même façon, le doublet à 1474 cm<sup>-1</sup> et 1462 cm<sup>-1</sup> se transforme en un large pic à 1465 cm<sup>-1</sup> lorsque le polymère est totalement fondu. La détermination du taux de cristallinité à partir des intensités des bandes d'absorption obtenues après décomposition spectrale et intégration est donnée par Hagemann [40] selon l'équation suivante :

$$Xc = \frac{I(717+730)}{I(717+730)+\alpha I(720)} \quad (2)$$

Avec I l'intensité intégrée d'une bande d'absorption et  $\alpha$  un coefficient défini comme suit par Hagemann [40]:

$$\alpha = \frac{I(717+730)}{I(720)} \quad (3)$$

Le taux de cristallinité du PE a été calculé à partir des intensités des doublets à 730/717 cm<sup>-1</sup> et des doublets à 1474/1462 cm<sup>-1</sup>. Les résultats sont donnés dans le Tableau IV ci-dessous.

Fréquence [cm <sup>-1</sup> ]	Intensité [-]	Xc PE [%]
717	0,2	49
730	0,199	
720	0,156	
1462	0,203	50
1474	0,206	
1465	0,282	

TABLEAU IV. Intensités intégrées des bandes d'absorption infrarouge et taux de cristallinité calculé du PE.

Les taux de cristallinité calculés selon la méthode de Hagemann [40] à partir des intensités des doublets des modes déformation et balancement des CH<sub>2</sub> sont égaux à 50% et 49%. Ces résultats sont très proches du taux de cristallinité mesuré par DSC, égal à 44% pour l'homopolymère PE. La différence entre les taux de cristallinité déterminés par FTIR et par DSC peut venir d'une part des limites d'intégration utilisées dans la mesure de l'enthalpie de

fusion du pic endothermique en DSC, et d'autre part de l'ajustement de la forme de la courbe lors de la décomposition spectrale des bandes d'absorption infrarouge.

Dans les autres zones du spectre infrarouge du PE observé par transmission à 120 °C (voir Figure 19) il est intéressant de remarquer les modifications spectrales induites par la fusion du PE. Notamment, les doublets à 1474/1462  $\text{cm}^{-1}$  et à 730/717  $\text{cm}^{-1}$  se transforment en un pic large à 1465  $\text{cm}^{-1}$  et à 720  $\text{cm}^{-1}$ .

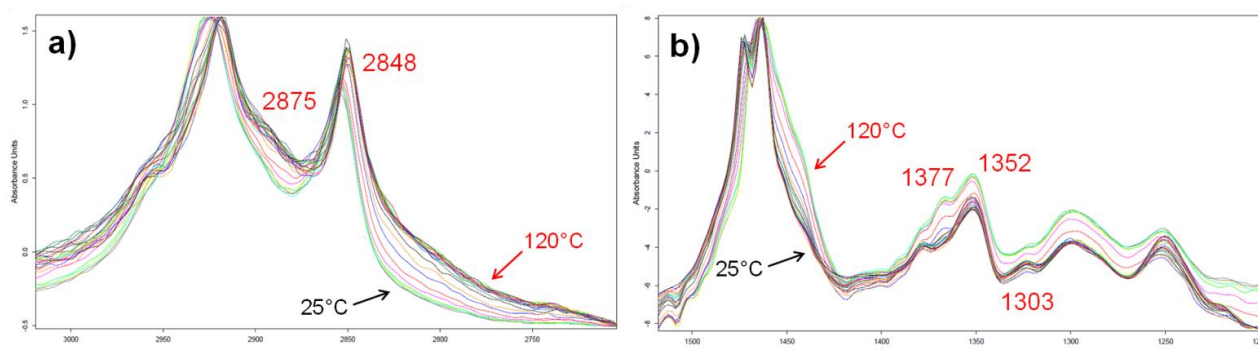


Fig.19. Spectre infrarouge (transmission) du PE ( $M_n=1630 \text{ g.mol}^{-1}$ ) enregistré tous les degrés depuis l'état solide cristallin (25°C) à l'état fondu amorphe (120°C) pour la région a) 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$  et b) 1200-1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Les bandes caractéristiques de la phase amorphe sont exaltées à 1377  $\text{cm}^{-1}$ , 1352  $\text{cm}^{-1}$ , 1303  $\text{cm}^{-1}$  et 2875  $\text{cm}^{-1}$  au-delà de la température de fusion du PE. Le mode d'élongation symétrique des  $\text{CH}_2$  à 2848  $\text{cm}^{-1}$  est exalté du fait de sa contribution à la phase amorphe de la bande. L'attribution de ces bandes d'absorption à la phase amorphe permettra de discuter l'origine des modifications spectrales de films minces PE-b-PEG adsorbés sur un substrat solide.

#### III.2 Spectre infrarouge du Polyéthylène glycol

##### *III.2.1. Analyse des bandes d'absorption de la phase cristalline du PEG par ATR*

Le spectre infrarouge de l'homopolymère PEG ( $M_n=2041 \text{ g.mol}^{-1}$ ) obtenu par ATR entre 400  $\text{cm}^{-1}$  et 4000  $\text{cm}^{-1}$  est présenté sur la Figure 20. L'attribution des bandes d'absorption en termes de modes de vibration est basée sur l'étude de Yoshihara <sup>[42]</sup>.

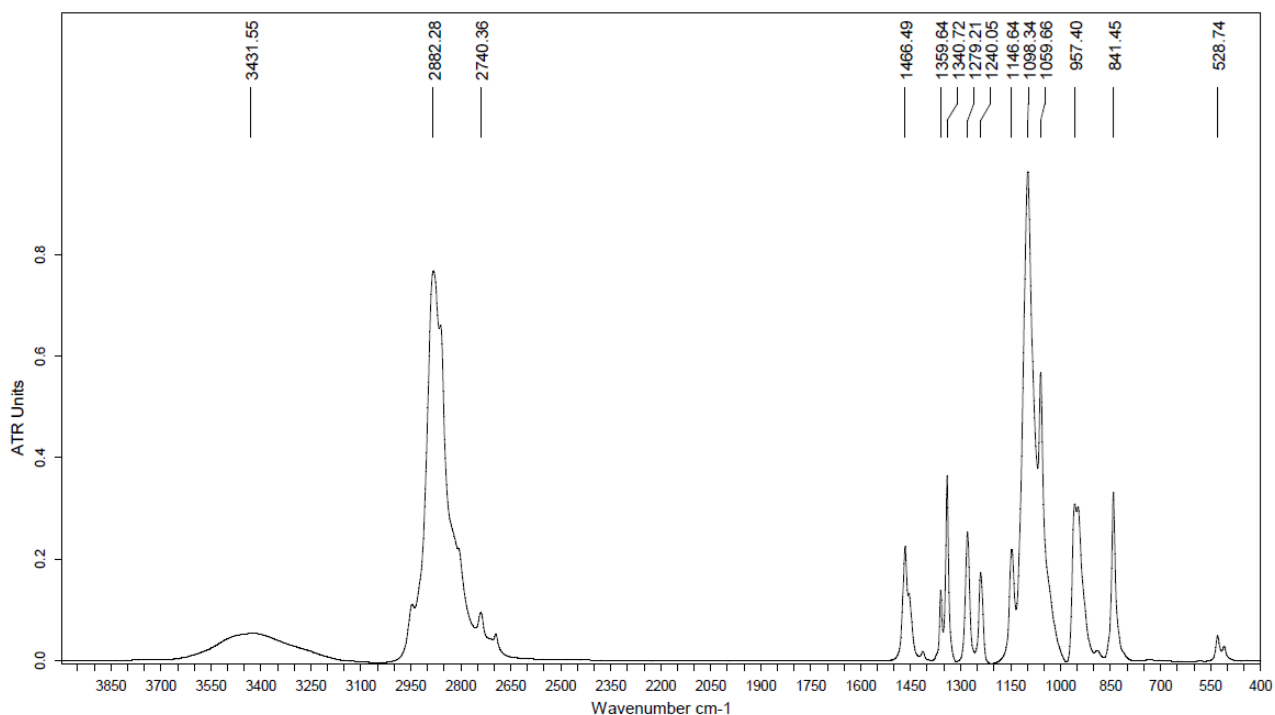


Fig. 20. Spectre infrarouge en mode ATR du PEG ( $M_n=2041 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Les positions et attributions des bandes d'absorption du spectre du PEG sont données dans le Tableau V. Plusieurs études ont permis l'attribution des bandes à la phase cristalline ou amorphe du PEG <sup>[15][20][43-45]</sup>. Les orientations // et  $\perp$  correspondent à l'orientation d'un moment dipolaire parallèlement et perpendiculairement à l'axe de la chaîne, respectivement.

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

Fréquence [cm <sup>-1</sup> ]	Attribution	Orientation	Phase
3431	$\nu$ (OH)	-	
2948	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ) out of plane	$\perp$	
2885	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$	
2853	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> )	//	
2802	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$	
2740	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> ) + $\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub> + $\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>s</sub>	//	
2693	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> ) + $\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	$\perp$	
1466	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> )	//	<b>C</b>
1453	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> ) + $\delta_s$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$	
1413	$\gamma_w$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	$\perp$	
1359	$\gamma_w$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>s</sub>	$\perp$	<b>C</b>
1340	$\gamma_w$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	//	<b>C</b>
1279	$\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub> + $\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>s</sub>	$\perp$	<b>A,C</b>
1240	$\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	//	<b>C</b>
1146	$\nu$ (C-C) + $\nu_a$ (C-O-C)	$\perp$	<b>C</b>
1098	$\nu_a$ (C-O-C)	//	<b>C</b>
1060	$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ) + $\nu_a$ (C-O-C)	$\perp$	<b>C</b>
957	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	//	<b>C</b>
947	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub> + $\nu_a$ (C-O-C)	$\perp$	<b>A,C</b>
841	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	$\perp$	<b>C</b>
528	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> )	//	
509	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> )	//	

TABLEAU V. Attribution des bandes d'absorption infrarouge du spectre du PEG (Mn=2041 g.mol<sup>-1</sup>).

Plusieurs études FTIR de copolymères à deux <sup>[46]</sup> et trois <sup>[47]</sup> blocs contenant au moins un bloc PEG ont montré que les positions et attributions des modes de vibration caractéristiques du PEG sont semblables pour les homopolymères et copolymères. De ce fait, les attributions et positions des bandes d'absorption des homopolymères étudiés seront utilisées pour l'attribution des bandes d'absorption pour les spectres infrarouge des copolymères PE-b-PEG.

#### III.2.2. Influence de la cristallinité sur le spectre infrarouge ATR du PEG

Dans les copolymères à blocs PE-b-PEG étudiés, la longueur du bloc PEG varie de 101 g.mol<sup>-1</sup> à 1474 g.mol<sup>-1</sup>. Les études DSC (§I.3) menées sur des PEG de longueurs de chaînes différentes ont révélé que la cristallinité du PEG diminue lorsque la longueur des chaînes de PEG décroît. Afin de comprendre comment le bloc PE modifie la cristallinité du

bloc PEG dans des copolymères PE-b-PEG de longueurs de blocs variables à partir des spectres infrarouge, il est nécessaire d'identifier au préalable les modifications spectrales induites par la longueur des chaînes sur le spectre infrarouge de l'homopolymère. Pour cela, le spectre infrarouge en mode ATR du PEG très cristallin ( $M_n=2041 \text{ g.mol}^{-1}$ ) est comparé à celui d'un PEG dont les chaînes sont plus courtes ( $M_n=400 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et 100% amorphe à température ambiante. Ces deux longueurs de chaînes sont représentatives des longueurs du bloc PEG dans les copolymères à blocs PE-b-PEG. Ces deux spectres sont comparés sur la Figure 21.

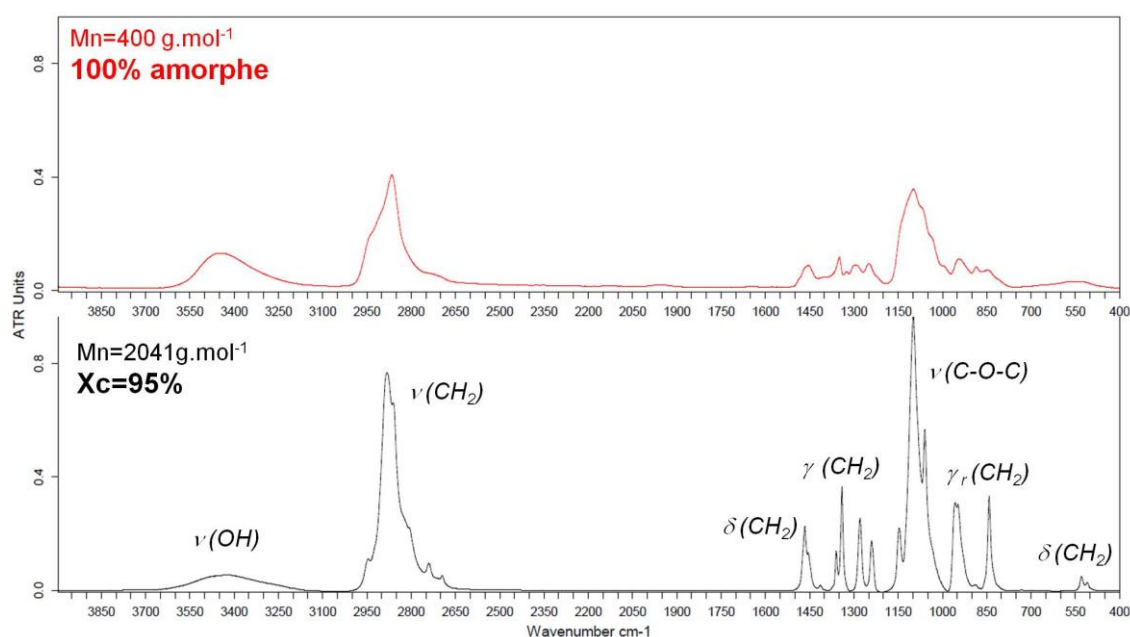


Fig.21. Spectres infrarouge obtenus par ATR de PEG de différentes longueurs de chaînes.

Comparé au spectre du PE (voir Figure 17), de nombreuses bandes d'absorption du PEG sont attribuées à la phase cristalline uniquement, comme indiqué dans le Tableau V. Cependant, les doublets caractéristiques de la phase amorphe et de la phase cristalline à  $1240/1279 \text{ cm}^{-1}$  et à  $947/957 \text{ cm}^{-1}$  ne peuvent pas être utilisés pour la détermination quantitative du taux de cristallinité du PEG. En effet, les deux bandes d'absorption de chaque doublet ne correspondent pas à des modes de vibration de bandes d'absorption pures, les bandes contenant une composante amorphe et une composante cristalline sont des bandes de combinaison. Cependant, de manière qualitative, il est intéressant d'observer la présence d'un nombre important de pics fins et intenses caractéristiques de la phase cristalline du PEG, confirmant ainsi un taux de cristallinité de l'homopolymère PEG très élevé observé par DSC ( $X_c=95\%$ ).

Des différences significatives peuvent néanmoins être observées entre les spectres infrarouges des PEG de différentes longueurs (Figure 20). Des chaînes PEG plus longues induisent une diminution de l'intensité des bandes d'absorption entre  $3200\text{ cm}^{-1}$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent au mode d'élongation des liaisons -OH. En effet, lorsque les chaînes sont plus longues, il y a moins de bouts de chaînes -OH dans le polymère. Les pics larges et moins bien définis du PEG à courtes chaînes sont caractéristiques d'une structure beaucoup moins bien organisée que celle du PEG à chaînes plus longues. Lors du passage de l'état cristallin à l'état amorphe du PEG, certaines bandes semblent être exaltées ( $2948\text{ cm}^{-1}$ ), d'autres ont une intensité diminuée ( $841\text{ cm}^{-1}$ ) ou sont remplacées par une bande large et moins intense ( $\nu\text{ C-O-C}$ ). Afin de distinguer les bandes caractéristiques de la phase amorphe uniquement, l'évolution des bandes lors du passage de l'état cristallin à l'état amorphe du PEG est suivie par spectroscopie infrarouge en transmission.

#### *III.2.3. Analyse FTIR en mode transmission des bandes d'absorption de la phase amorphe du PEG*

Le PEG de masse molaire moyenne en nombre  $M_n=2041\text{ g.mol}^{-1}$  est analysé par spectroscopie infrarouge en transmission depuis la température ambiante jusqu'à la fusion complète des cristaux de polymère à  $80^\circ\text{C}$ . Lorsque tous les cristaux de PEG ont fondu et que le polymère est totalement amorphe, plusieurs bandes d'absorption apparaissent à  $80^\circ\text{C}$ . Les zones du spectre infrarouge du PEG où apparaissent ces bandes d'absorption sont présentées sur la Figure 22 où l'évolution du spectre infrarouge entre  $30^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$  est reportée.

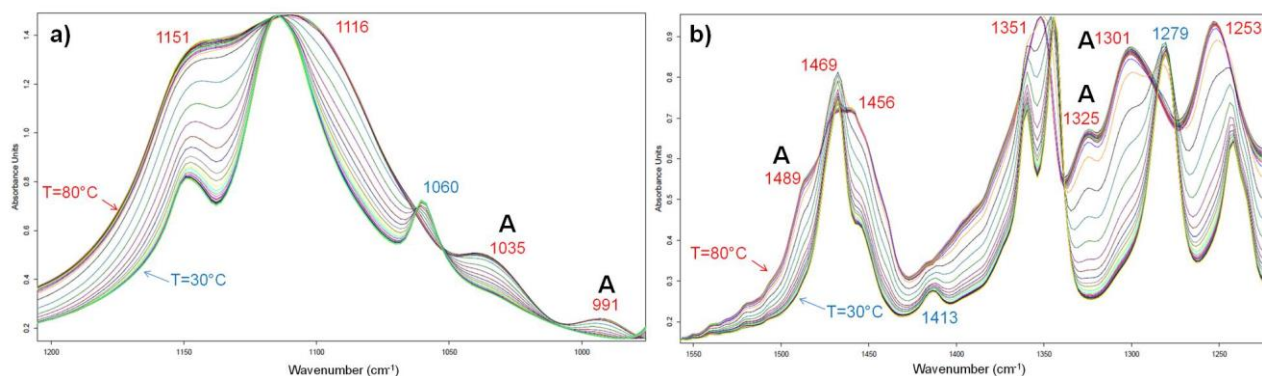


Fig.22. Spectre infrarouge (transmission) du PEG ( $M_n=2041\text{ g.mol}^{-1}$ ) enregistré tous les degrés depuis l'état solide cristallin ( $30^\circ\text{C}$ ) à l'état fondu amorphe ( $80^\circ\text{C}$ ) pour la région a)  $900\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  et b)  $1200\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ .



Les bandes d'absorption caractéristiques de la phase amorphe du PEG sont les suivantes:

- $1489\text{ cm}^{-1}$  : mode de vibration en déformation  $\delta$  ( $\text{CH}_2$ )
- $1301\text{ cm}^{-1}$ ,  $1325\text{ cm}^{-1}$  et  $1035\text{ cm}^{-1}$  : mode de vibration en torsion  $\gamma_t$  ( $\text{CH}_2$ ) et balancement  $\gamma_r$  ( $\text{CH}_2$ )
- $991\text{ cm}^{-1}$  : mode de vibration en allongement  $\nu$  (C-O-C)

La bande d'absorption à  $1035\text{ cm}^{-1}$  n'est pas attribuée à un mode de vibration dans la littérature. L'apparition de ces bandes d'absorption indique une diminution de la cristallinité du bloc PEG dans les copolymères PE-b-PEG.

### III.3. Spectre infrarouge des copolymères PE-b-PEG

#### *III.3.1. Attribution des bandes d'absorption du COP C*

Une fois l'analyse des spectres infrarouges en mode ATR des homopolymères PE et PEG effectuée, l'attribution des bandes d'absorption du spectre infrarouge du copolymère PE-b-PEG est alors possible. La Figure 23 présente le spectre infrarouge obtenu par ATR du copolymère à blocs PE-b-PEG contenant 55% en masse de PEG. L'avantage de ce copolymère pour l'attribution des bandes d'absorption est sa composition. En effet, les blocs PE et PEG sont très proches en terme de longueur ce qui permet d'avoir un ratio des blocs très proche de 1. Les bandes d'absorption caractéristiques du PE et du PEG présentes dans le copolymère sont alors aisément identifiables sur le spectre infrarouge.

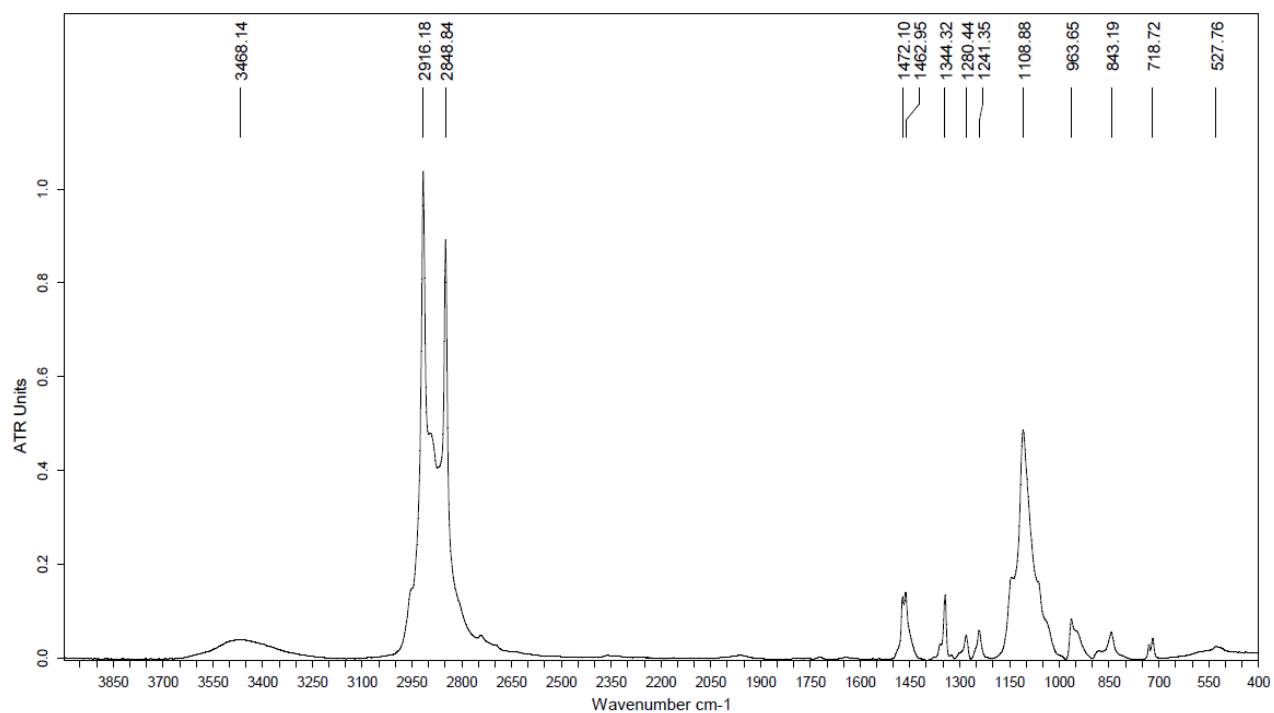


Fig. 23. Spectre infrarouge en mode ATR du COP C (55% en masse PEG).

L'attribution des bandes d'absorption infrarouge du COP C, ainsi que leur appartenance au bloc PE ou PEG sont données dans le Tableau VI suivant.

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

Fréquence [cm <sup>-1</sup> ]	Attribution	Orientation	Phase	Bloc
3468	$\nu$ (OH)	-		<b>PEG</b>
2949	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> ) out of plane	$\perp$		<b>PEG</b>
2916	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$	A,C	<b>PE</b>
2884	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$		<b>PEG</b>
2848	$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$	A,C	<b>PE,PEG</b>
2804	$\nu_a$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$		<b>PEG</b>
2741	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> ) + $\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub> + $\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>s</sub>	//		<b>PEG</b>
2694	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> ) + $\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	$\perp$		<b>PEG</b>
1472	$\delta_s$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$	C	<b>PE</b>
1462	$\delta_s$ (CH <sub>2</sub> ) + $\delta_a$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$	A,C	<b>PE, PEG</b>
1360	$\gamma_w$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>s</sub>	$\perp$	C	<b>PEG</b>
1344	$\gamma_w$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	//	C	<b>PEG</b>
1280	$\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub> + $\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>s</sub>	$\perp$	A,C	<b>PEG</b>
1241	$\gamma_t$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	//	C	<b>PEG</b>
1146	$\nu$ (C-C) + $\nu_a$ (C-O-C)	$\perp$	C	<b>PEG</b>
1108	$\nu_a$ (C-O-C)	//	C	<b>PEG</b>
1060	$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> ) + $\nu_a$ (C-O-C)	$\perp$	C	<b>PEG</b>
963	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	//	C	<b>PEG</b>
947	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub> + $\nu_a$ (C-O-C)	$\perp$	A,C	<b>PEG</b>
884	$\gamma_r$ (CH <sub>3</sub> )	$\perp$		<b>PE</b>
843	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> ) <sub>a</sub>	$\perp$	C	<b>PEG</b>
730	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$	C	<b>PE</b>
718	$\gamma_r$ (CH <sub>2</sub> )	$\perp$	A, C	<b>PE</b>
527	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> )	//		<b>PEG</b>
510	$\delta_a$ (CH <sub>2</sub> )	//		<b>PEG</b>

TABLEAU VI. Attribution et orientation du moment de transition des bandes d'absorption infrarouge du copolymère à blocs PE-b-PEG contenant 55% en masse de PEG (COP C).

Le taux de cristallinité des blocs PE et PEG dans les copolymères PE-b-PEG massiques ne peut pas être calculé à partir du rapport d'intensité des bandes d'absorption. En effet, il a été vu que l'absence de bandes pures cristallines et amorphe sur le spectre infrarouge du PEG rend impossible le calcul du taux de cristallinité de ce polymère par spectroscopie infrarouge. Le calcul du taux de cristallinité du PE par rapport des intensités des bandes cristallines et amorphes du doublet 1471 cm<sup>-1</sup>/1461 cm<sup>-1</sup> était possible et s'est révélé fiable dans le cas de l'homopolymère. Cependant, la bande d'absorption à 1462 cm<sup>-1</sup> dans le cas du copolymère PE-b-PEG possède à la fois une contribution du bloc PEG et du bloc PE, ce qui rend également impossible la détermination du taux de cristallinité du PE par spectroscopie infrarouge de manière quantitative.

Bien que les bandes d'absorption présentes dans les homopolymères PE et PEG soient observées dans le spectre du copolymère, elles présentent néanmoins des différences en termes de forme et d'intensité. Les principales différences sont les bandes d'absorption caractéristiques de la phase cristalline du bloc PEG à  $1146\text{ cm}^{-1}$ ,  $1108\text{ cm}^{-1}$  et  $1060\text{ cm}^{-1}$  moins intenses et moins bien définies relativement à celles de l'homopolymère. A l'inverse, les bandes d'absorption caractéristiques du bloc PE à  $2916\text{ cm}^{-1}$ ,  $2848\text{ cm}^{-1}$  sont fines et très intenses. De même le doublet caractéristique du bloc PE à  $730/718\text{ cm}^{-1}$  est bien défini, tandis que les doublets caractéristiques du PEG à  $1241/1280\text{ cm}^{-1}$  et  $1340/1366\text{ cm}^{-1}$  sont moins intenses et beaucoup plus larges. **Ces indications révèlent ainsi une structure mieux organisée du bloc PE que du bloc PEG dans le COP C.** Ces interprétations sont en accord avec les résultats DSC : pour le COP C le taux de cristallinité du bloc PE et PEG sont calculés à 27% et 16%, respectivement.

#### *III.3.2. Influence de la composition du copolymère sur la réponse spectrale infrarouge*

Afin de pouvoir interpréter les spectres infrarouges des copolymères à blocs de différentes compositions adsorbés sur un substrat, l'influence de la composition sur les spectres infrarouge des copolymères PE-b-PEG massiques est étudiée au préalable. Les spectres des copolymères massiques étudiés par spectroscopie infrarouge en mode ATR sont comparés sur la Figure 24.

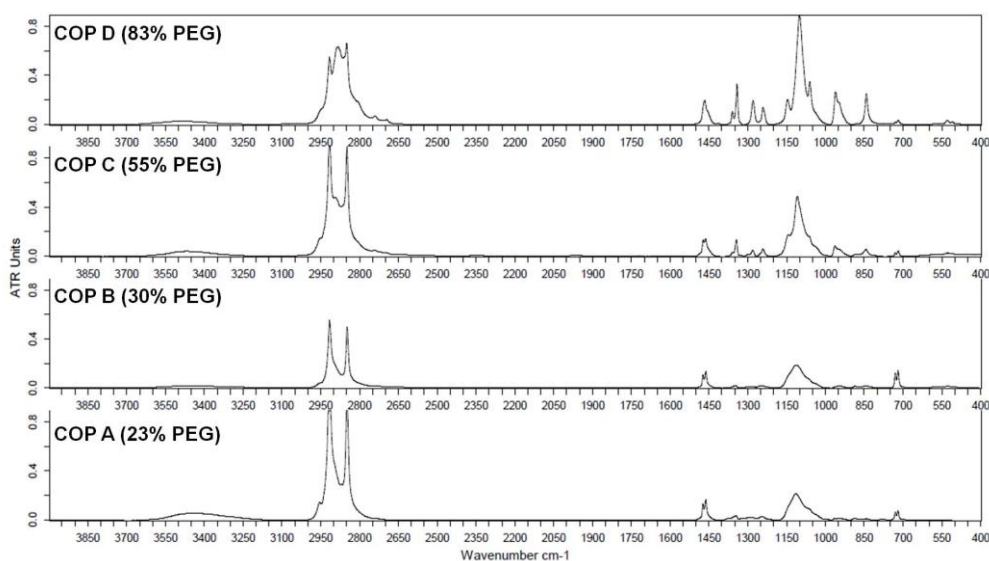


Fig. 24. Spectres infrarouge en mode ATR du COP A, COP B, COP C et COP D.

L'observation de ces spectres montre une similitude entre les COP A (23% en masse de PEG) et COP B (30% en masse de PEG), du fait de la composition très proche de ces copolymères. Lorsque l'on regarde la Figure 24 du haut vers le bas, il est possible d'observer les modifications spectrales dues à la longueur du bloc PEG décroissante. Les principales différences sont observées pour le triplet cristallin du bloc PEG à  $1146\text{ cm}^{-1}$ ,  $1098\text{ cm}^{-1}$  et  $1060\text{ cm}^{-1}$  du COP D qui évolue vers un massif large décalé vers les plus hauts nombres d'onde, ce qui est caractéristique d'une perte de cristallinité du bloc PEG (voir §III.2.3). Dans la région du mode d'élongation des  $\text{CH}_2$  entre  $2600\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , la bande à  $2884\text{ cm}^{-1}$  du bloc PEG disparaît avec la teneur croissante en PE, les bandes d'absorption du bloc PE à  $2916\text{ cm}^{-1}$  et  $2848\text{ cm}^{-1}$  s'intensifient. De la même façon, le doublet cristallin du PE ( $718/730\text{ cm}^{-1}$ ) diminue progressivement en intensité pour une teneur croissante en PEG dans le dibloc et les doublets cristallins du PEG ( $1360/1344\text{ cm}^{-1}$  et  $1280/1241\text{ cm}^{-1}$ ) disparaissent lorsque la teneur en PE croît. L'évolution de l'intensité de bandes cristallines du bloc PE et du bloc PEG en fonction de la composition du copolymère PE-b-PEG est donnée sur la Figure 25.

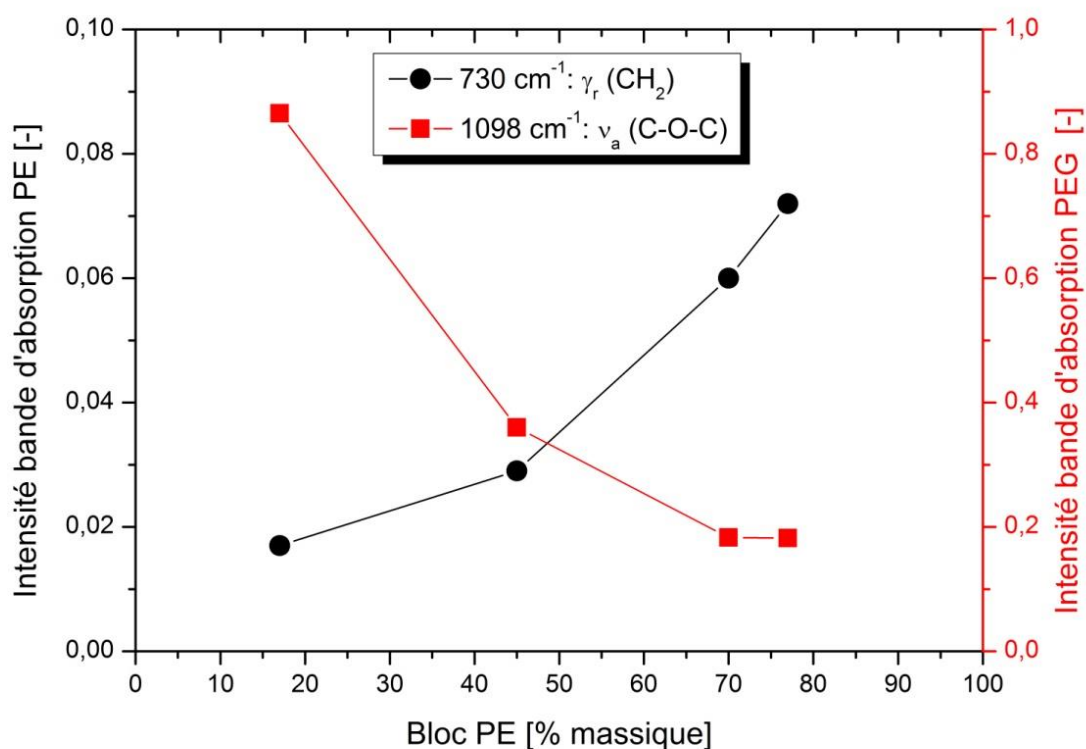


Fig. 25. Evolutions des intensités des bandes d'absorption du bloc PEG ( $1098\text{ cm}^{-1}$ ) et du bloc PE ( $730\text{ cm}^{-1}$ ) dans les copolymères PE-b-PEG en fonction de la composition du copolymère.

L'effet de la composition sur l'intensité des bandes d'absorption est nettement visible sur la Figure 25. L'intensité de la bande d'absorption caractéristique de la phase cristalline du PE augmente progressivement lorsque le bloc PE est majoritaire dans le diblocs. Au-delà de 50% en masse de PE dans le copolymère, l'intensité de la bande d'absorption du PE augmente plus rapidement. A l'inverse, la bande d'absorption caractéristique de la phase cristalline du PEG décroît rapidement lorsque la teneur en PE croît puis se stabilise pour des compositions supérieures à 70% en masse de PE. Ces différences spectrales sont significatives de la perte de cristallinité d'un bloc lorsque la composition de l'autre bloc augmente dans le copolymère PE-b-PEG.

#### *III.3.3. Amorphisation de copolymères à blocs PE-b-PEG*

Deux copolymères PE-b-PEG, dont un riche en PE (COP B) et un riche en PEG (COP D) ont été analysés par spectroscopie infrarouge en transmission depuis la température ambiante jusqu'à la fusion complète des cristaux des deux blocs à 120°C. Les modifications spectrales induites par l'amorphisation de chaque bloc sont similaires à celles observées pour les homopolymères PE et PEG. Pour un copolymère à blocs PE-b-PEG contenant 83% en masse de PEG (COP D), les bandes d'absorption du bloc PEG très cristallin ( $X_c=82\%$ ) sont modifiées de la même façon que pour l'homopolymère PEG (voir §III.2.3). Les bandes caractéristiques du bloc PE restent inchangées du fait du très faible taux de cristallinité du bloc PE dans le COP D. La tendance inverse est observée pour le COP B contenant 70% en masse de PE. Les bandes d'absorption caractéristiques du PEG ne sont pas modifiées du fait de la très faible cristallinité du bloc PEG. Lors de l'amorphisation du bloc PE, les bandes caractéristiques sont modifiées de la même manière que pour l'homopolymère PE (voir §III.1.3). Le détail des spectres infrarouge en transmission de ces copolymères depuis la température ambiante jusqu'à 120°C enregistrés pour chaque degré est donné dans l'Annexe II et III du manuscrit.

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

#### CONCLUSION

La cristallinité à l'état massique ainsi que l'effet de la composition des copolymères sur leur organisation ont été étudiés par DSC, microscopie optique en lumière polarisée et spectroscopie infrarouge. Un tableau de synthèse (Tableau VII) regroupe les principaux résultats expérimentaux obtenus.

		<i>DSC</i>		<i>Microscopie optique</i>		<i>Spectroscopie IR</i>	
<i>Polymère</i>	<i>Bloc PEG</i> [% m]	<i>Xc PE</i> [%m]	<i>Xc PEG</i> [%m]	<i>Cristallisation</i> <i>PE</i>	<i>Cristallisation</i> <i>PEG</i>	<i>I (1098 cm<sup>-1</sup>)</i> <i>PEG</i>	<i>I (730 cm<sup>-1</sup>)</i> <i>PE</i>
PEG	100	-	95	-	Sphérolites	0,892	-
					200-2000 µm		
					17 µm/s		
PE	0	44	-	Sphérolites	-	-	0,057
				20-100 µm			
				0,2 µm/s			
COP A	23	96	-	Lamelles	-	0,182	0,072
				16 µm			
				0,04 µm/s			
COP C	55	27	16	Lamelles	-	0,36	0,029
				10 µm			
				0,02 µm/s			
COP D	83	-	82	Lamelles	Sphérolites	0,865	0,017
				10 µm	200-800 µm		
				0,03 µm/s	4 µm/s		

TABLEAU VII. Synthèse des principaux résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la cristallinité des copolymères PE-b-PEG à l'état massique.

Les caractéristiques des phases cristallines (fusion, cristallisation, taux de cristallinité) de chaque bloc sont fortement modifiées par la présence de l'autre bloc. Les résultats obtenus par DSC montrent que la cristallisation du bloc PE est proche de celle de l'homopolymère PE lorsque le copolymère PE-b-PEG contient plus de 50% en masse de PE. Pour des copolymères contenant plus de 50% en masse de PEG, le bloc PEG cristallise sous la même morphologie que l'homopolymère. Dans les copolymères PE-b-PEG, chaque bloc induit un ralentissement significatif de la vitesse de croissance de l'autre bloc par rapport à l'homopolymère correspondant.

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

---

Concernant l'influence de la composition des copolymères sur la cristallisation du bloc PEG, plus le bloc PEG est long dans le copolymère, plus les interactions PEG/PEG sont favorisées, augmentant ainsi la cristallinité du bloc PEG. A l'inverse, la cristallisation du PEG est impossible lorsque les chaînes de PEG sont très courtes, comme dans le cas du COP A contenant 23% en masse de PEG seulement. Cependant, bien que la cristallinité du bloc PEG soit très élevée dans le cas de copolymères à faible teneur en PE comme le COP D (83% en masse de PEG), la cristallisation du bloc est gênée tout de même par la présence du bloc PE.

Concernant l'influence de la composition des copolymères sur la cristallisation du bloc PE, plus la proportion de PE décroît dans le copolymère, plus la cristallinité du bloc PE diminue, alors que la longueur du bloc PE reste constante. Un bloc similaire de PE ne cristallise pas de la même façon selon la longueur du bloc PEG. Plus le bloc PEG est long, plus les interactions PEG/PEG seront prédominantes (cristallinité du bloc PEG augmente) et les interactions PE/PE défavorisées (cristallinité du bloc PE baisse). Une importante gêne sur la cristallisation du PE est induite par la longueur du bloc PEG.

**La microscopie optique en lumière polarisée s'est révélée être un outil complémentaire aux analyses DSC puisque des informations sur les températures de fusion et de cristallisation, la morphologie et la vitesse de croissance des blocs ont été obtenues par cette technique. L'utilisation de ces deux techniques de caractérisation a permis d'étudier la cristallinité des copolymères à blocs PE-b-PEG. A partir des résultats présentés dans ce chapitre, l'effet du ratio des blocs PE/PEG et de la longueur des blocs sont significatifs sur la cristallinité, la morphologie et la vitesse de croissance des structures cristallines. La morphologie des structures cristallines varie de sphérolitique à empilement lamellaire en fonction de la proportion et de la longueur du bloc PEG. Lorsque la proportion d'un bloc croît, la cristallisation de ce bloc est favorisée, la cristallisation de l'autre bloc étant ralentie, voire totalement empêchée.**

**L'analyse des copolymères par spectroscopie infrarouge en mode ATR a permis d'attribuer les bandes d'absorption infrarouges aux phases amorphes et/ou cristallines à chaque bloc, et de confirmer les observations sur la cristallinité des diblocs. De plus, la spectroscopie infrarouge par transmission couplée avec une cellule chauffante a permis d'identifier les bandes et les modifications spectrales liées à la variation de la**



**cristallinité. Ceci permettra dans le chapitre suivant, de les distinguer des bandes sensibles uniquement à l'orientation moléculaire.**

Ces résultats obtenus ont permis de décrire la cristallinité à l'état massique des copolymères à blocs PE-b-PEG et sont essentiels dans la compréhension de l'organisation et de la cristallisation de films minces de ces mêmes copolymères adsorbés sur un substrat solide ou en solution à une interface liquide/liquide.

## REFERENCES

- [1] B. Wunderlich and C-M. Cormier, "Heat of fusion of Polyethylene", *Journal of Polymer Science Part A-2*, 5, 1967, pp.987-988.
- [2] A. Peacock, "Handbook of polyethylene, structures, properties, and applications", Dekker, New York, 2000, pp.177-178.
- [3] L. Mandelkern, A-L. Allou and M. Gopalan, "The enthalpy of fusion of linear polyethylene", *Journal of Physical Chemistry*, 72, 1968, pp.305-318.
- [4] L.C. Thomas, "Characterization of melting phenomena in linear low density polyethylene by modulated DSCTM", *Thermal Analysis and Rheology*, TA-227, TA Instruments, New Castle.
- [5] A. Boller and B. Wunderlich, "Multiple melting peak analysis with gel-spun ultra-high molar mass polyethylene", *Journal Thermal Analysis*, 49, 1997, pp.343-349.
- [6] L. Douminge, "Etude du comportement du polyethylene haute densité sous irradiation ultraviolette ou sollicitation mécanique par spectroscopie de fluorescence", *Thèse de l'Université de La Rochelle*, 2010.
- [7] F. Addiego, « Caractérisation de la variation volumique du polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage », *Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine*, 2006.
- [8] L. Lu, R.G. Amalo and L. Mandelkern, "Lamellar thickness distribution in linear Polyethylene and ethylene copolymers", *Macromolecules*, 27, 1994, pp.6571-6576.
- [9] A.T. Lorenzo, M.L. Annal, A.J. Müller, M.C. Lin and H.C. Chen, "SAXS/DSC analysis of the lamellar thickness distribution on a SSA thermally fractionated model PE", *Macromolecular: Chemistry and Physics*, 212, 2011, pp.200-2016.
- [10] G.W.H. Höhne, "Another approach to the Gibbs–Thomson equation and the melting point of polymers and oligomers", *Polymer*, 43, 2002, pp.4698-4698.
- [11] C. Weiyu, K. Tashiro, M. Hanisaka, S. Taheda, H. Masunaga and M. Takata, "Relationship between morphological change and crystalline phase transition of PE-b-PEO diblock copolymers", *Journal of Physical Chemistry Part B*, 113, 2009, pp.2338-2346.
- [12] K. Pielichowski and K. Flejtuch, "Phase Behavior of Poly(Ethylene Oxide) Studied by Modulated Temperature DSC—Influence of the Molecular Weight », *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 43, 2004, pp.459-470.
- [13] S. Iyer, "Study of the crystallization behavior of PEO in compatibilized and uncompatibilized PP/PEO blends", *Thèse, Rochester Institute of Technology*, 2002.
- [14] Q. Guo, "Phase behavior and crystallization in blends of a low molecular weight polyethylene-block-poly(ethylene oxide) diblock copolymer and poly(hydroxyether of bisphenol A)", *Thermochimica Acta*, 451, 2006, pp.168-173.
- [15] C. Bergeron, E. Perrier, A.Potier and G. Delmas, "A study of the deformation, network, and aging of polyethylene oxide films by infrared spectroscopy and calorimetric measurements", *International Journal of Spectroscopy*, 2012, 2011, pp.1-13.
- [16] Y. Hu, Y.S. Hu, V.Topolkaraev, A. Hiltner and E. Baer, "Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol)", *Polymer*, 44, 2003, pp 5681-5689.
- [17] K. Pielichowski and K. Flejtuch, "Differential Scanning Calorimetry Studies on Poly(ethylene Glycol) with Different Molecular Weights for Thermal Energy Storage Material", *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 2002, pp.690-696.
- [18] Y. Li, Q. Ma, C.Huang and G. Liu, "Crystallization of Poly (ethylene glycol) in Poly (methyl methacrylate) networks", *Materials Science*, 19, 2013, pp 147-151.
- [19] J-M. Ginès, M-J. Arias, A-M. Rabasco, C. Novàk, A. Ruiz-Condè and P-J. Sanchez-Santo, "Thermal Characterization of Polyethylene glycol applied in the pharmaceutical technology using Differential Scanning Calorimetry and Hot Stage Microscopy", *Journal of Thermal Analysis*, 46, 1996, pp.291-304.
- [20] X. Li and S-L. Hsu, "An analysis of the crystallization behavior of poly(ethylene oxide)/poly(methyl methacrylate) blends by spectroscopic and calorimetric technique." *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 22, 1984, pp.1331-1342.
- [21] R-B. Richards R-B, "Polyethylene structure, crystallinity and properties", *Journal of Applied Chemistry* 1, 1951, pp.370-376.
- [22] G.N.B. Burch, G.B. Field, F.H. McTigue and H.M. Spurlin, "Property-structure relationships in Polyethylene", *S.P.E Journal*, 13, 1957, pp.34.
- [23] L.J. Tung and S. Buckser, "Effect of molecular weight on the crystallinity of polyethylene", *Journal of Physical Chemistry*, 62, 1958, pp.1530-1534.

### CHAPITRE III : CRISTALLINITE DES COPOLYMERES PE-b-PEG A L'ETAT MASSIQUE

---

- [24] M. Mendez-Hernandez, C. Tena-Salcido, Z. Sandoval- Arellano, M. Gonzalez-Cantu, M. Mondragon and F. Rodriguez-Gonzalez, "The effect of thermoplastic starch on the properties of HDPE/TPS blends during UV-accelerated aging", *Polymer Bulletin*, 67, 2011, pp.903-914.
- [25] R-B. Richards R-B, "Polyethylene structure, crystallinity and properties", *Journal of Applied Chemistry I*, 1951, pp.370-376.
- [26] G.N.B. Burch, G.B. Field, F.H. McTigue and H.M. Spurlin, "Property-structure relationships in Polyethylene", *S.P.E Journal*, 13, 1957, pp.34-37.
- [27] J. Hoffman, L. Frolen, G. Ross, S. Gaylon, and J. Lauritzen, "On the growth rate of spherulites and axialites from the melt in polyethylene fractions: Regime I and regime II crystallization", *The Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 79A, 1965, pp. 678-679.
- [28] O. Tavichai, L. Feng and M-R. Kamal, "Crystalline Spherulitic Growth Kinetics during Shear for Linear Low-Density Polyethylene", *Polymer Engineering and Science*, 46, 2006, pp.1468-1475.
- [29] F. Billmeyer, P-H. Ceil and K.R. Van der Weg, "Growth and observation of spherulites in polyethylene: A high polymer demonstration", *Journal of Chemical Education*, 37, 1960, pp. 460-462.
- [30] R-P. Patki and P-J. Phillips, "Crystallization kinetics of linear polyethylene: the maximum in crystal growth rate temperature dependence", *European Polymer Journal*, 44, 2008, pp.534-541.
- [31] A.G.B. Pereira, R.F. Gouveia, G.M. de Carvalho, A.F. Rubira and E.C. Muniz, "Polymer blends based on PEO and starch: miscibility and spherulite growth rate evaluated through DSC and optical microscopy", *Materials Science and Engineering C*, 29, 2009, pp 499-504.
- [32] J.U. Sommer and G. Reiter, "Polymer crystallization: Observation, concepts and interpretations", Springer, Berlin, 2003.
- [33] J.D. Hoffman, G.T. Davis and J.I. Lauritzen, "The rate of crystallization of linear polymers with chain folding", *Treatise on solid state chemistry*, Hannay Bell Telephone Laboratories, 1976.
- [34] J.J. Weeks, "Melting temperature and change of lamellar thickness with time for bulk PE", *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A Physics and Chemistry*, 67, 1963, pp.441-451.
- [35] M. Hikosaka, S. Rastogi, A. Keller and K. Amano, "Lamellar thickening growth of an extended chain single crystal of PE", *Macromolecules*, 30, 1997, pp.2067-2074.
- [36] S. Krimm, C.Y. Liang and G.B.B.M. Sutherland, « Infrared Spectra of high polymers. II. Polyethylene", *The Journal of Chemical Physics*, 25, 1956, pp.549-562.
- [37] S.Krimm, "Infrared Spectra of high polymers", *Fortschr.Hochpolym.-Forschung*, 2, 1960, pp.51-172
- [38] J.V. Gulmine, P.R. Janissek, H.M. Heise and L. Akcelrud, "Polyethylene characterization by FTIR", *Polymer testing*, 21, 2002, pp.557-563.
- [39] L. Fontana, M. Santoro, R.Bini, D.Q. Vinh and S. Scandolo, "High-pressure vibrational properties of polyethylene", *The Journal of Chemical Physics*, 133, 2010, pp.1-9.
- [40] H. Hagemann, A.J. Peacock, L. Mandelkern and R.G. Snyder, "Quantitative Infrared Methods for the measurement of crystallinity and its temperature dependence: polyethylene", *Macromolecules*, 22, 1989, pp 3600-3606.
- [41] R.G. Snyder, "Vibrational Study of the Chain Conformation of the Liquid n-Paraffins and Molten Polyethylene", *Journal of Chemical Physics*, 47, 1967, pp.1316-1360.
- [42] T. Yoshihara, H. Tadokoro and S. Murahashi, "Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation.IV. Polyethylene oxide and Polyethylened4 oxide", *The Journal of Chemical Physics*, 41, 1964, pp 2902-2911.
- [43] I. Pucic and T. Jurkin, "FTIR assessment of poly(ethylene oxide) irradiated in solid state, melt and aqueous solution", *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 2012, pp.1426-1429.
- [44] D. Husken, "Hydrophilic segmented block copolymers based on poly(ethylene oxide)", Thesis de l'Université de Twente, 2006.
- [45] J. Xi, X. Qiu, X.Ma, M. Cui, J. Yang, X. Tang, W. Zhu and L. Chen, "Composite polymer electrolyte doped with mesoporous silica SBA-15 for lithium polymer battery", *Solid State Ionics*, 176, 2005, pp 1249-1260.
- [46] M. Zhang, C.F. Zhang, Z.K. Yao, J.L. Shi, B.K. Zhu and Y.Y. Xu, "Preparation of high density PE/PE-b-PEG copolymer blend porous membranes via thermally induced phase separation process and their properties", *Chinese Journal of Polymer Science*, 28, 2010, pp.337-346.
- [47] Y.L. Su, J. Wang and H.Z. Liu, "Melt, hydration, and micellization of the PEO-PPO-PEO block copolymer studied by FTIR Spectroscopy", *Journal of Colloid and Interface Science*, 251, 2002, pp 417-423.

***CHAPITRE IV***  
***PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-*b*-PEG AUX***  
***INTERFACES SOLIDES***



## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>176</b>
<b>I. ORIENTATION MOLECULAIRE : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PM-IRRAS .....</b>	<b>177</b>
<u>I.1. Echantillons.....</u>	177
<u>I.2. Approche qualitative .....</u>	177
<u>I.3. Approche quantitative .....</u>	180
<b>II. POLYETHYLENE GLYCOL ADSORBE .....</b>	<b>181</b>
<u>II.1. Substrats non greffés.....</u>	181
<i>II.1.1. Effet de l'adsorption sur l'organisation du PEG .....</i>	181
<i>II.1.2. Influence de la nature du substrat sur le spectre PM-IRRAS du PEG                 adsorbé en film mince .....</i>	186
<u>II.2. Substrats greffés.....</u>	188
<i>II.2.1. Influence de la chimie du substrat sur l'organisation du PEG adsorbé                 aux interfaces solides.....</i>	188
<i>II.2.2. Détermination de l'angle d'inclinaison des chaînes PEG.....</i>	190
<i>II.2.3. Morphologie du PEG en film mince (AFM).....</i>	195
<u>II.3. Modèles d'adsorption des chaînes PEG.....</u>	197
<b>III. COPOLYMERES PE-b-PEG ADSORBES .....</b>	<b>201</b>
<u>III.1. Effet de l'adsorption sur l'organisation des blocs PE et PEG.....</u>	201
<u>III.2. Influence de la chimie du substrat .....</u>	204
<u>III.3. Effet de la longueur du bloc PEG sur l'organisation des copolymères PE-b-                 PEG.....</u>	209
<u>III.4. Morphologie des films minces de copolymères PE-b-PEG .....</u>	211
<u>III.5. Modèles d'adsorption des blocs PE et PEG des copolymères PE-b-PEG... </u>	213
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>215</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>217</b>

### INTRODUCTION

Les interactions interfaciales entre un polymère en film mince et un substrat sont susceptibles d'influencer l'organisation du polymère. Les copolymères amphiphiles PE-b-PEG comportent deux blocs semi-cristallins, l'un hydrophobe et l'autre hydrophile tous deux capables de s'adsorber sélectivement sur un substrat. L'intérêt de cette étude est de comprendre comment ces copolymères amphiphiles vont s'adsorber et s'organiser sur un substrat solide. L'organisation des copolymères amphiphiles sur une surface va être majoritairement gouvernée par les interactions entre chaînes polymères ou encore les interactions entre les chaînes polymères et la surface. Des paramètres moléculaires vont jouer un rôle significatif sur cette organisation, tels que la composition du copolymère ou la longueur de chaque bloc.

Afin de répondre à cette problématique, l'organisation des copolymères à l'état massique a été précédemment étudiée afin de mettre en évidence les paramètres clés intervenant dans la cristallisation des blocs PE et PEG dans les copolymères PE-b-PEG. Dans ce chapitre, les mêmes copolymères ont été adsorbés sur un substrat doré de faible rugosité pour comprendre les effets de l'adsorption et du confinement sur l'organisation de chaque bloc. L'influence de la chimie du substrat a été étudiée en déposant les copolymères sur des substrats modèles hydrophiles et hydrophobes, obtenus par greffage chimique de l'or.

L'étude de l'organisation de films minces de copolymères à blocs PE-b-PEG a été réalisée par spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS ainsi que par microscopie à force atomique (AFM). Ces deux techniques de caractérisation de surface permettent de remonter à des informations précieuses sur l'organisation des copolymères adsorbés. La spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS est utilisée pour déterminer de manière qualitative et quantitative l'orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires de chaque bloc. L'AFM permet d'étudier la morphologie des films minces de copolymères et de déterminer l'aptitude des blocs à cristalliser aux interfaces solides.

## **I. ORIENTATION MOLECULAIRE : SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PM-IRRAS**

### I.1. Echantillons

Des films minces (environ 120 nm) d'homopolymères PEG ( $M_n=2041 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et de copolymères PE-b-PEG de différentes compositions ont été déposés sur des substrats par spin-coating à partir de solutions dans le THF à une concentration de  $5 \text{ g.L}^{-1}$  (voir Chapitre II, §III.2.2). Des substrats métalliques sont utilisés car ils présentent l'avantage d'améliorer la réflectivité en incidence rasante. Bien que la spectroscopie infrarouge permette la caractérisation de tous types d'échantillons grâce à la grande diversité de ses montages expérimentaux, dans le cas de films très minces, la spectroscopie infrarouge FTIR conventionnelle atteint des limites de sensibilité et de détectivité. On utilise alors la Spectroscopie Infrarouge de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation qui permet de caractériser la structure chimique de films minces de polymères déposés sur des substrats métalliques réfléchissant et de remonter à l'orientation des chaînes macromoléculaires.

### I.2. Approche qualitative

Chaque bande du spectre infrarouge correspond à un mode de vibration fondamental caractéristique d'un type de liaison spécifique. Les vibrations fondamentales n'induisent pas de rotation ou de translation des molécules qui peuvent être excitées indépendamment les unes des autres. Ces vibrations ne sont visibles en infrarouge que si elles sont accompagnées d'une variation du moment dipolaire. Les différents modes de vibrations de molécules triatomiques ainsi que l'orientation du moment dipolaire sont donnés sur la Figure 1.

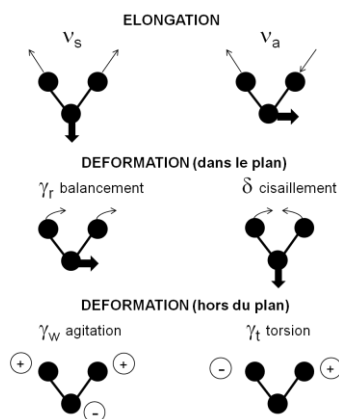


Fig.1 Modes de vibration et orientation du moment dipolaire de molécules triatomiques.



L'orientation des groupements moléculaires adsorbés qui sont actifs en infrarouge peut être déterminée de manière qualitative à partir des spectres infrarouges PM-IRRAS grâce à l'anisotropie du champ électrique généré à l'interface polymère/métal. Les règles de sélection de surface impliquent une relation entre l'orientation du moment dipolaire pour un mode de vibration spécifique d'une liaison et l'intensité et la direction de la bande d'absorption sur le spectre PM-IRRAS <sup>[1-2]</sup>. La représentation schématique du moment de transition d'un groupement fonctionnel d'une molécule adsorbée sur un substrat métallique est donnée sur la Figure 2.

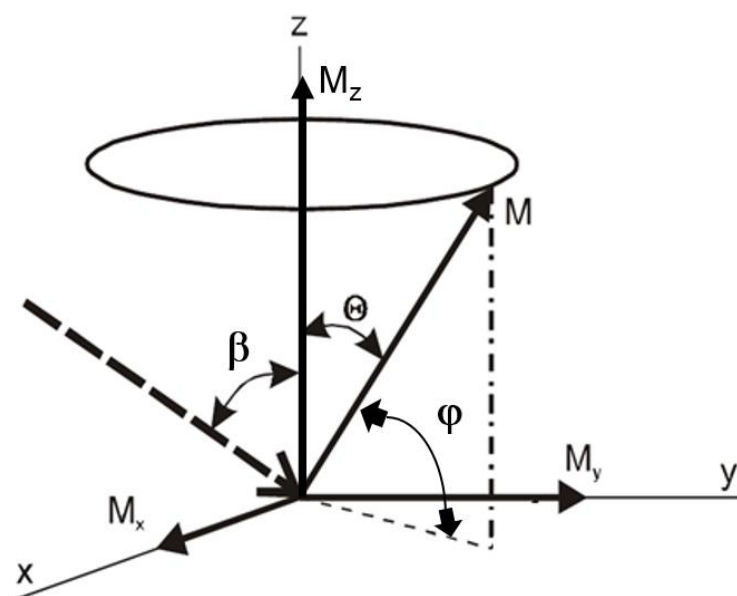


Fig.2 Représentation schématique du moment de transition résultant des mouvements vibratoires d'un groupement fonctionnel d'une molécule adsorbée par rapport au plan de la surface du substrat.

L'absorption du faisceau infrarouge due à la couche adsorbée dépend de l'orientation du moment de transition et du champ électrique de l'onde infrarouge incidente dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  à l'interface polymère/métal. L'axe  $z$  représente la normale à la surface. Le plan de réflexion du faisceau infrarouge est le plan  $(yz)$ . Le plan de la surface du substrat métallique est le plan  $(xy)$ . L'angle  $\beta$  est l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface dans le plan  $(yz)$ . L'angle  $\theta$  est l'angle entre le moment de transition et la normale à la surface dans le plan  $(yz)$ .  $M_x$ ,  $M_y$  et  $M_z$  représentent les directions du moment de transitions selon le plan  $(xyz)$ .

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

Les règles de sélection de surface <sup>[2-3]</sup> favorisent l'absorption des groupements fonctionnels dont le moment de transition est orienté perpendiculairement à la surface et donc l'extinction du signal de ceux orientés parallèlement à la surface. Autrement dit, lorsque le moment dipolaire de transition d'une molécule est orienté perpendiculairement à la surface, le signal PM-IRRAS est exalté. Au contraire, lorsque le moment dipolaire de transition est orienté parallèlement à la surface, le signal PM-IRRAS s'éteint. L'approche qualitative de l'orientation des chaînes polymères sur un substrat consiste ainsi à comparer l'absorbance mesurée pour un film mince anisotrope (spectre PM-IRRAS) à l'absorbance mesurée pour le même polymère dans un état isotrope (spectre ATR, état massique). Un exemple de détermination qualitative de l'orientation des chaînes est donné sur la Figure 3 pour les modes de vibration d'élongation symétrique et asymétrique.

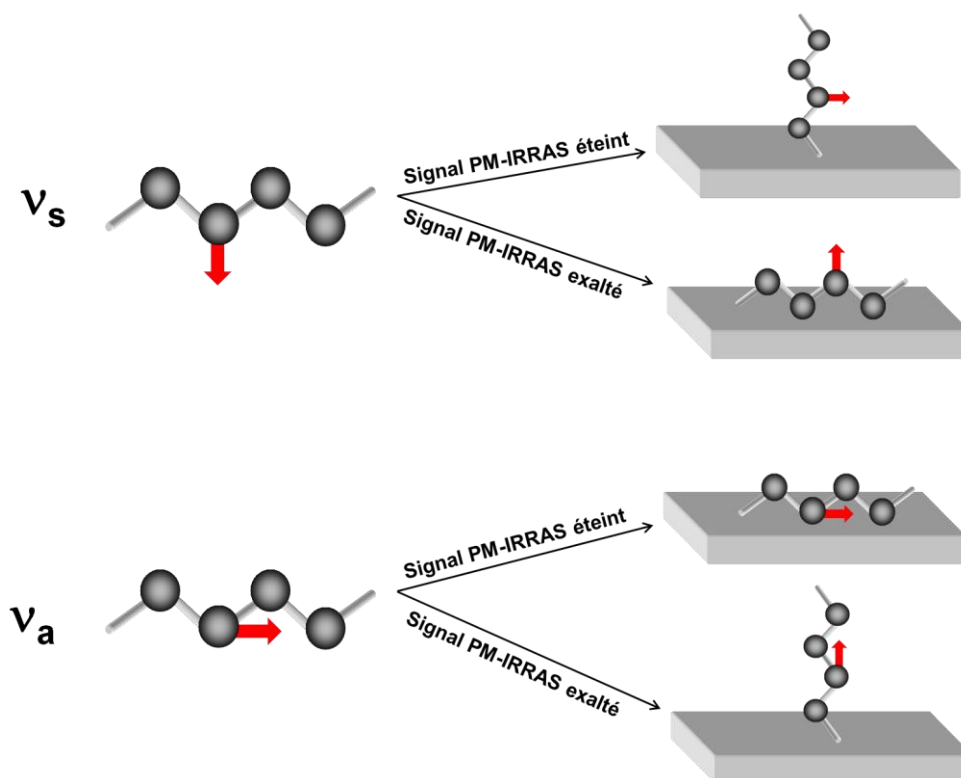


Fig.3 Approche qualitative de la détermination de l'orientation moléculaire par PM-IRRAS .

La Figure 3 indique que si un groupement fonctionnel d'une chaîne macromoléculaire vibre en mode élongation symétrique ( $v_s$ ), le moment dipolaire induit par cette vibration sera perpendiculaire à l'axe de cette chaîne. Si le signal PM-IRRAS de la bande correspondant à ce type de vibration est éteint par rapport au signal ATR, alors l'axe de la chaîne

macromoléculaire sera perpendiculaire à la surface. A l'inverse, si le signal PM-IRRAS de la bande correspondant à ce type de vibration est exalté par rapport au signal ATR alors l'axe de la chaîne macromoléculaire sera parallèle à la surface. De cette façon, il est possible de déterminer l'orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires adsorbées par rapport au substrat.

### I.3. Approche quantitative

L'approche quantitative consiste à déduire l'angle d'inclinaison des chaînes macromoléculaires par rapport au substrat à partir des spectres infrarouge PM-IRRAS de films minces adsorbés. Pour cela, la valeur de l'angle  $\theta$  correspondant à l'angle entre le moment de transition et la normale au plan de la surface, définit selon l'équation suivante <sup>[4-5]</sup>, est calculé:

$$\cos^2(\theta) = \frac{I_{anisotrope}}{3 I_{isotrope}} \quad (1)$$

Avec  $I_{anisotrope}$  l'intensité mesurée expérimentalement pour un film mince de polymère adsorbé sur un substrat métallique (PM-IRRAS) et  $I_{isotrope}$  l'intensité mesurée expérimentalement pour le même polymère à l'état massique (ATR).

Dans le cas d'un mode de vibration dont le moment de transition est perpendiculaire à l'axe de la chaîne, comme le mode d'élongation symétrique, l'angle  $\varphi$  correspond à l'angle entre le moment dipolaire et la normale au plan de la surface (voir Figure 4). L'angle  $\alpha$  correspond à l'angle entre l'axe de la chaîne et le plan de la surface.

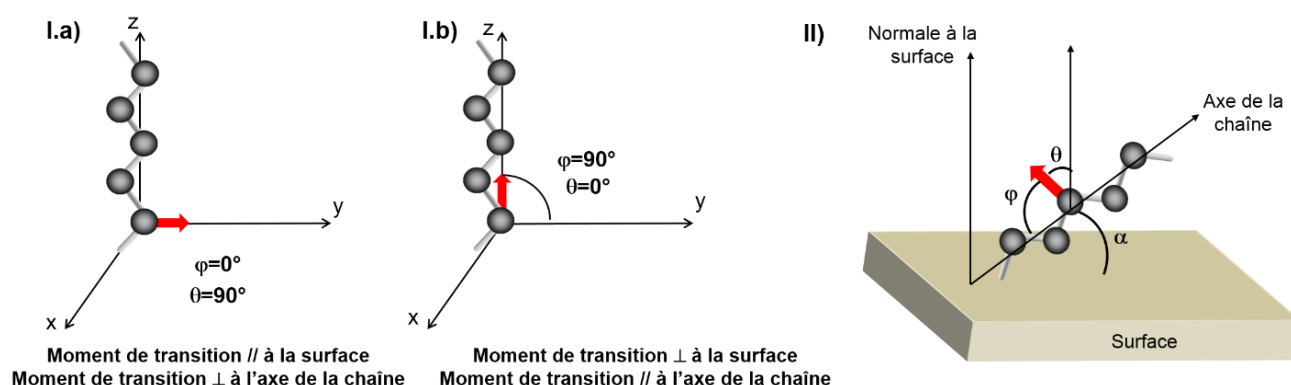


Fig.4 Représentation d'un mode de vibration dont le moment dipolaire est orienté I.a) perpendiculairement à l'axe de la chaîne et I.b) parallèlement à l'axe de la chaîne. L'approche quantitative de la détermination de l'orientation moléculaire par PM-IRRAS pour un mode de vibration dont le moment dipolaire est orienté perpendiculairement à l'axe de la chaîne est donné en II).

Afin de pouvoir appliquer ces règles de sélection il est impératif de satisfaire plusieurs conditions dans le choix des bandes du spectre infrarouge PM-IRRAS:

- ✓ Une bande intense
- ✓ Une bande pure

L'orientation de chaînes polymères adsorbées par rapport au substrat métallique peut ainsi être déterminée quantitativement par FTIR en mode PM-IRRAS et permet d'accéder à l'organisation des copolymères à blocs PE-b-PEG aux interfaces solides.

## II. POLYETHYLENE GLYCOL ADSORBE

### II.1. Substrats non greffés

#### II.1.1. Effet de l'adsorption sur l'organisation du PEG

Les propriétés interfaciales du PEG en film mince adsorbé sur un substrat non greffé ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS. L'utilisation d'un substrat métallique aluminium présente l'avantage d'être réfléchissant (adapté à la spectroscopie infrarouge PM-IRRAS) et d'offrir une surface polaire pour l'étude de l'effet de l'adsorption sur l'organisation du PEG. Afin de déterminer de manière qualitative l'orientation des chaînes macromoléculaires suite à l'adsorption du PEG sur un substrat, les spectres ATR (massique) et PM-IRRAS (film mince) du PEG sont comparés sur la Figure 5.

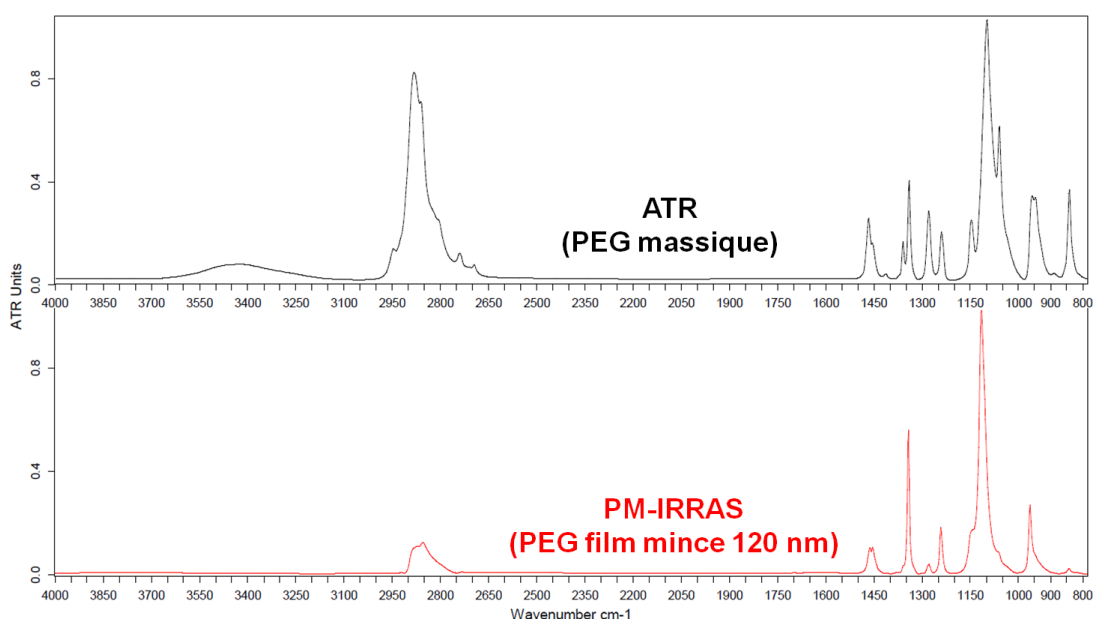


Fig.5 Comparaison d'un spectre ATR du PEG massique avec un spectre PM-IRRAS d'un film mince déposé sur un substrat aluminium non greffé entre 800  $\text{cm}^{-1}$  et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

La comparaison des spectres ATR (massique) et PM-IRRAS (film mince) indique des variations importantes en terme d'intensité des bandes d'absorption, notamment dans les régions des modes d'élongation des  $\text{CH}_2$  entre  $2700\text{ cm}^{-1}$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$  et dans la région des modes d'élongation des C-O-C entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

La Figure 6 présente les spectres ATR et PM-IRRAS du PEG dans la région des modes d'élongation des  $\text{CH}_2$  et révèle de premières informations sur l'organisation des chaînes PEG adsorbées sur un substrat aluminium.

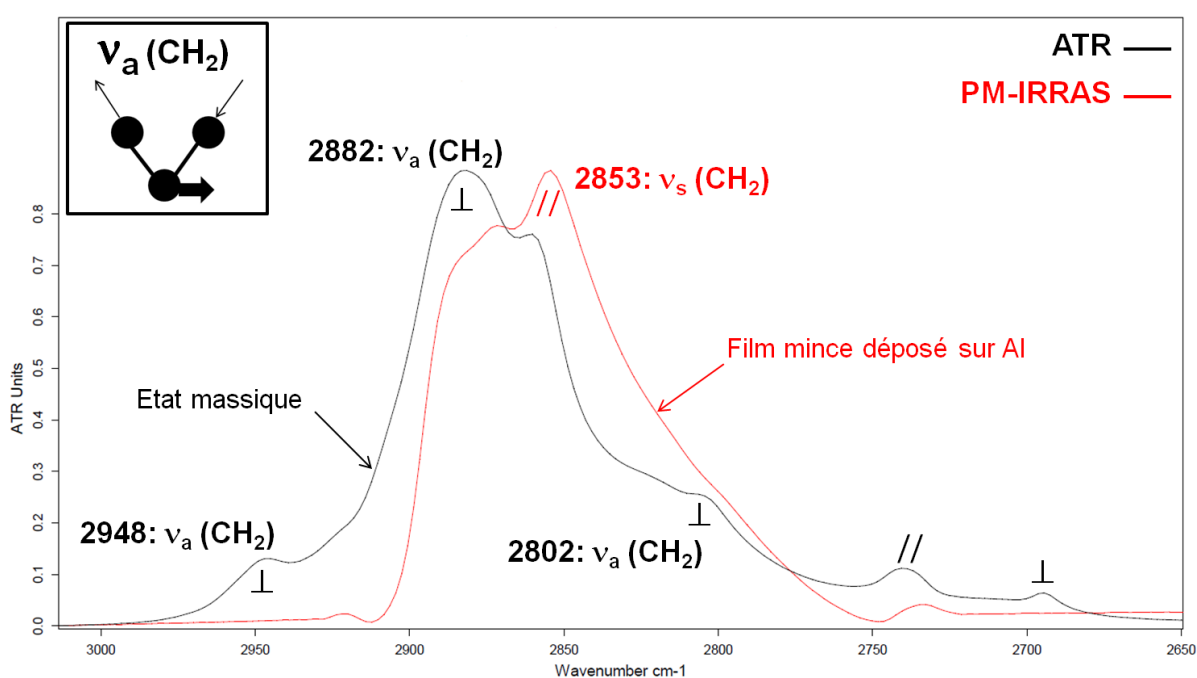


Fig.6 Comparaison d'un spectre ATR du PEG massique avec un spectre PM-IRRAS d'un film mince déposé sur un substrat non greffé aluminium dans la région des modes d'élongation des  $\text{CH}_2$  ( $2600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ ).

En effet, l'intensité des modes asymétriques des modes de vibration d'élongation des  $\text{CH}_2$  à  $2948\text{ cm}^{-1}$ ,  $2882\text{ cm}^{-1}$  et  $2802\text{ cm}^{-1}$  diminue significativement lorsque le PEG est adsorbé sur l'aluminium. Le moment dipolaire du mode d'élongation asymétrique des  $\text{CH}_2$  étant orienté parallèlement à l'axe de la chaîne PEG, la diminution de ces modes de vibration sur le signal PM-IRRAS indique une orientation des chaînes PEG préférentiellement parallèle à la surface (voir Figure 3). Cette observation est confirmée par l'exaltation du mode symétrique  $\nu_s \text{CH}_2$  à  $2853\text{ cm}^{-1}$  dont le moment dipolaire de transition est orienté préférentiellement perpendiculairement à l'axe de la chaîne (voir Figure 3). Afin de mieux comprendre si ces modifications spectrales sont liées à une orientation préférentielle des

chaînes PEG par rapport à la surface ou à une perte de cristallinité, la comparaison des spectres ATR et PM-IRRAS du PEG dans la région des modes d'élongation des C-O-C est présentée sur la Figure 7. Dans le chapitre précédent (§III.2.3) il a été démontré que cette région du spectre du PEG est particulièrement sensible aux variations du taux de cristallinité et pourra ainsi infirmer ou confirmer l'origine des modifications spectrales du spectre PM-IRRAS.

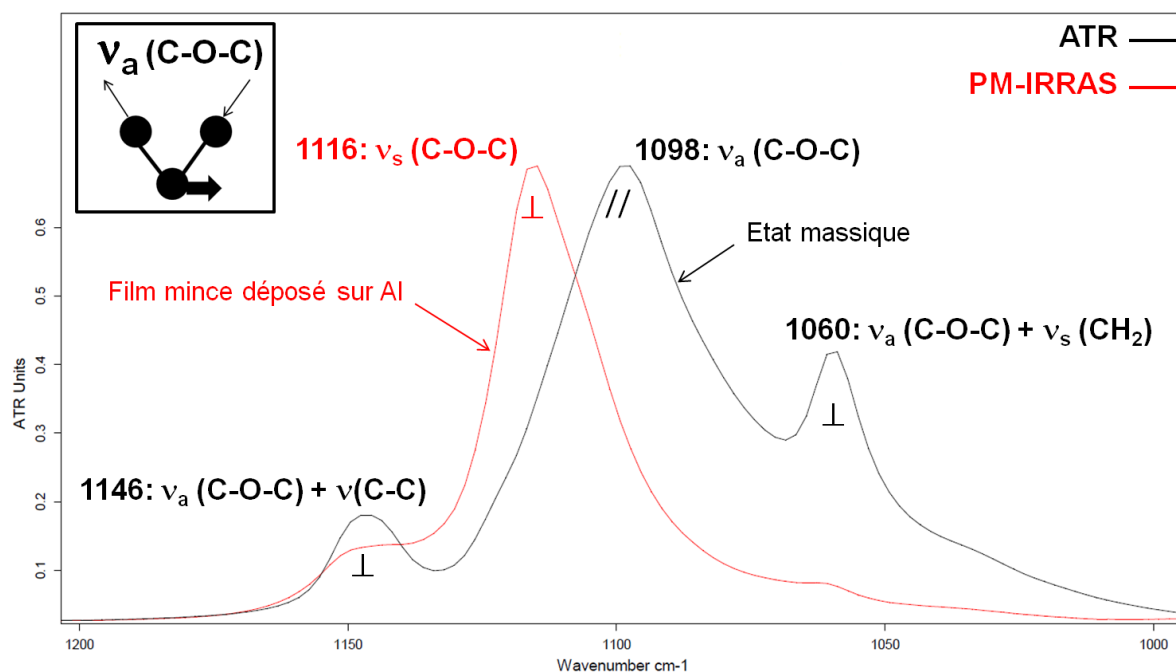


Fig.7 Comparaison d'un spectre ATR du PEG massique avec un spectre PM-IRRAS déposé en film mince sur un substrat non greffé aluminium dans la région des modes d'élongation des C-O-C (1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ ).

Dans la région des  $\nu$  (C-O-C) entre 1000  $\text{cm}^{-1}$  et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , on observe l'extinction des bandes à 1146  $\text{cm}^{-1}$ , 1098  $\text{cm}^{-1}$  et 1060  $\text{cm}^{-1}$  sur le spectre PM-IRRAS, caractéristique du PEG adsorbé en film mince. Bien que les bandes à 1146  $\text{cm}^{-1}$  et 1060  $\text{cm}^{-1}$  soient des bandes de combinaison, leur contribution principale est associée au mode asymétrique  $\nu_a$  (C-O-C) du fait de leur forte intensité dans le domaine d'absorption des modes de vibration  $\nu$  (C-O-C) sur le spectre ATR. L'extinction de ces 3 bandes sur le spectre PM-IRRAS correspond ainsi à l'extinction des modes asymétriques  $\nu_a$  (C-O-C) dont le moment dipolaire est orienté parallèlement à l'axe principal de la chaîne PEG. Ces modes étant éteints sur le signal PM-IRRAS, l'axe principal des chaînes PEG est orienté plutôt parallèlement à la surface d'aluminium. L'orientation parallèle des liaisons C-O-C par rapport au substrat aluminium

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

supporte les observations faites dans la région des modes d'élongation  $\nu$  ( $\text{CH}_2$ ) entre  $2600\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Cette orientation préférentielle peut être expliquée par l'affinité des chaînes de PEG hydrophiles et particulièrement les atomes d'oxygène pour ce substrat dont l'angle de contact avec l'eau est bien inférieur à  $90^\circ$  ( $\theta=63^\circ$ ) et dont la surface est composée d'hydroxydes d'aluminium pouvant échanger des interactions polaires avec le PEG.

Le spectre du PEG chauffé au-dessus de sa température de fusion (chapitre III, Figure 21) a révélé que l'amorphisation totale du PEG se caractérise par l'exaltation du pic à  $1146\text{ cm}^{-1}$  et l'apparition de bandes amorphes à  $1035\text{ cm}^{-1}$  et  $991\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes d'absorption caractéristiques ne sont pas présentes dans le spectre PM-IRRAS du PEG adsorbé sur le substrat aluminium. Ainsi, les modifications spectrales observées entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées exclusivement à des changements d'orientations des chaînes macromoléculaires.

L'orientation préférentielle des chaînes de PEG peut néanmoins engendrer une perte de cristallinité de l'homopolymère sur le substrat aluminium. La forte diminution de l'intensité des bandes d'absorption de la phase cristalline du PEG, à  $841\text{ cm}^{-1}$ ,  $1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $1279\text{ cm}^{-1}$ ,  $1359\text{ cm}^{-1}$  et  $1466\text{ cm}^{-1}$  représente un ensemble d'indicateurs d'une diminution de cristallinité du polymère adsorbé. De plus, l'apparition du pic à  $1116\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{ CH}_2$ ), confirmant l'hypothèse d'une orientation préférentiellement parallèle des chaînes de PEG par rapport à l'aluminium, est souvent associée dans la littérature [6-7] à une diminution de cristallinité lorsque la présence de cette bande d'absorption est accompagnée de l'extinction des modes asymétriques  $\nu_a$  ( $\text{CH}_2$ ).

Afin de confirmer la diminution de la cristallinité du PEG lors de son adsorption sur le substrat aluminium, la morphologie du film mince adsorbé est caractérisée par microscopie à force atomique (AFM). Le système aluminium/film mince PEG n'étant pas adapté à l'AFM du fait de la rugosité du substrat, un substrat plus lisse dont la polarité de la surface se rapproche très fortement de celle de l'aluminium est préféré pour l'étude de la morphologie du film PEG adsorbé. Ainsi, le wafer de Si présente un angle de contact de  $59^\circ$  avec l'eau, très proche de celui de l'aluminium ( $\theta=63^\circ$ ), et permet donc d'être représentatif du système aluminium/film mince de PEG. Les Figure 8.a et 8.b présentent les images AFM d'un film mince de PEG adsorbé sur un wafer de Si avant et après recuit respectivement.



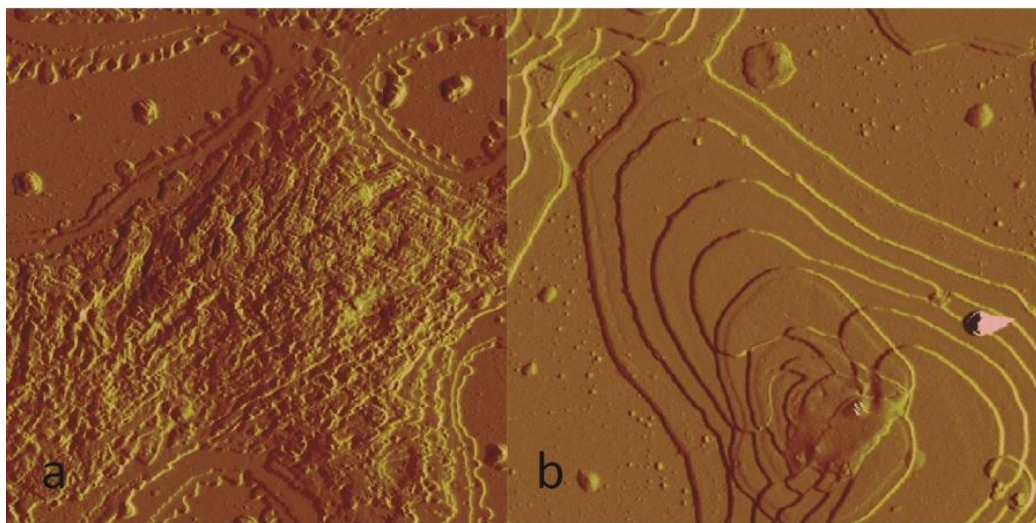


Fig.8 Images AFM (amplitude) en mode tapping ( $10 \times 10 \mu\text{m}$ ) d'un film mince de PEG déposé sur un wafer de Si a) avant recuit et b) après recuit.

Adsorbé sur un wafer de Si, le PEG s'étale sur la surface, indiquant une affinité entre le polymère et le substrat. Le polymère ne forme pas de sphérolites comme dans le cas du polymère massique (voir Chapitre III, Figure 8), et aucun arrangement régulier pouvant être associé à une structure cristalline étendue n'est distinguable. Le recouvrement non total de la surface peut être attribué à la concentration peu importante des solutions de PEG utilisées pour le dépôt des films minces ( $5 \text{ g.L}^{-1}$ ). L'hypothèse d'une diminution de la cristallinité proposée en raison d'une diminution de l'intensité des bandes d'absorption de la phase cristalline sur le spectre PM-IRRAS est ainsi confirmée par l'image AFM. Le recuit à  $80^\circ\text{C}$  pendant 15 min du même film mince de PEG après adsorption sur le wafer de Si permet de mettre en évidence la morphologie du polymère cristallisé (voir Figure 8.b). Après recuit, le PEG cristallise sous forme d'empilements réguliers de « terrasses » d'une hauteur moyenne égale à 50 nm. La morphologie du film mince adsorbé avant recuit ne possède ainsi pas d'organisation cristalline et révèle une amorphisation du PEG lorsqu'il est adsorbé sur un substrat polaire.

**L'étalement du PEG sur le wafer de Si observé par AFM ainsi que l'orientation préférentielle des chaînes PEG mise en évidence par la spectroscopie infrarouge sur le substrat aluminium indiquent que les interactions entre les chaînes de PEG et les substrats polaires sont favorisées. Les énergies d'interaction entre les chaînes PEG étant réduites, le PEG ne cristallise pas sur le substrat. Ce n'est qu'un apport ultérieur d'énergie (recuit) qui permet au PEG de cristalliser sous forme lamellaire.**



## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

### II.1.2. Influence de la nature du substrat sur le spectre PM-IRRAS du PEG adsorbé en film mince

Pour mieux comprendre comment la chimie du substrat influe sur l'organisation du PEG, des films minces de PEG sont adsorbés sur des substrats d'énergie de surface différente, élaborés par greffage chimique de thiols sur des substrats métalliques dorés. Il est alors indispensable d'étudier au préalable le substrat doré Au (lame de verre métallisée à l'or) pour d'une part pouvoir comparer l'organisation des chaînes sur les substrats chimiquement greffés avec le substrat doré Au comme référence. D'autre part, l'étude par spectroscopie infrarouge du film mince de PEG sur un substrat doré peut fournir des informations sur l'effet de la nature du substrat et du confinement sur l'organisation du PEG. La Figure 9 compare les spectres PM-IRRAS de films minces PEG déposés sur un substrat aluminium et sur un substrat doré Au.

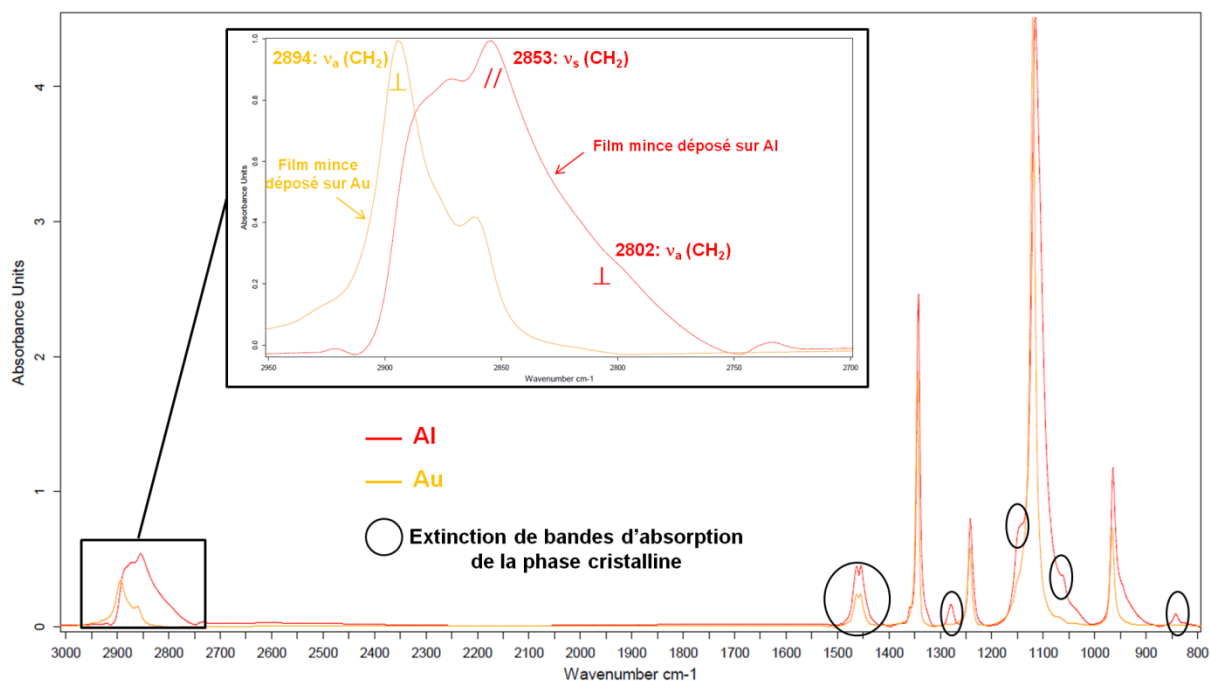


Fig.9 Comparaison des spectres PM-IRRAS du PEG en film mince déposé sur un substrat aluminium (Al) et sur un substrat doré (Au) dans la région 800-3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Bien que les deux spectres PM-IRRAS soient très proches, des différences révélant l'effet de la nature du substrat peuvent néanmoins être distinguées sur la Figure 9. Indiquée par des cercles noirs sur la Figure 9, la disparition totale des modes asymétriques  $\nu_a$  (C-O-C) à 1146  $\text{cm}^{-1}$  et 1060  $\text{cm}^{-1}$  et des bandes de déformation des  $\text{CH}_2$  à 1279  $\text{cm}^{-1}$  et 841  $\text{cm}^{-1}$  indique une orientation des chaînes PEG complètement parallèle par rapport à la surface.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

La région des modes d'élongation des  $\text{CH}_2$  est également sensible à la nature du substrat. En effet, une forte baisse d'intensité est observée pour le mode symétrique  $\nu_s(\text{CH}_2)$  à  $2853\text{ cm}^{-1}$  et le mode asymétrique  $\nu_a(\text{CH}_2)$  à  $2802\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux baisses d'intensité sont observées lors de l'amorphisation du PEG mais peuvent également correspondre à une orientation plus inclinée des chaînes PEG. Deux hypothèses peuvent ainsi être formulées à partir de la Figure 9 :

- 1) Les modifications spectrales observées sur la Figure 9 correspondent à une orientation des chaînes PEG uniquement. Les chaînes PEG, orientées parallèlement par rapport à la surface, ne seraient alors pas capables de cristalliser suite à leur adsorption sur le substrat Au.
- 2) Les chaînes PEG, orientées parallèlement par rapport à la surface, peuvent cristalliser.

Les modifications spectrales peuvent ainsi correspondre à une orientation des chaînes ou à une variation de la cristallinité du film mince. Afin de valider une de ces hypothèses, une analyse morphologique est nécessaire. L'analyse de la morphologie du film mince de PEG adsorbé sur l'aluminium par AFM n'est pas présentée ici car les stries de la surface Al ne permettent pas de distinguer la morphologie du film mince adsorbé sur ce substrat. La morphologie du film mince de PEG sur le substrat doré Au (avant recuit) obtenue par AFM en mode contact est présentée sur la Figure 10.

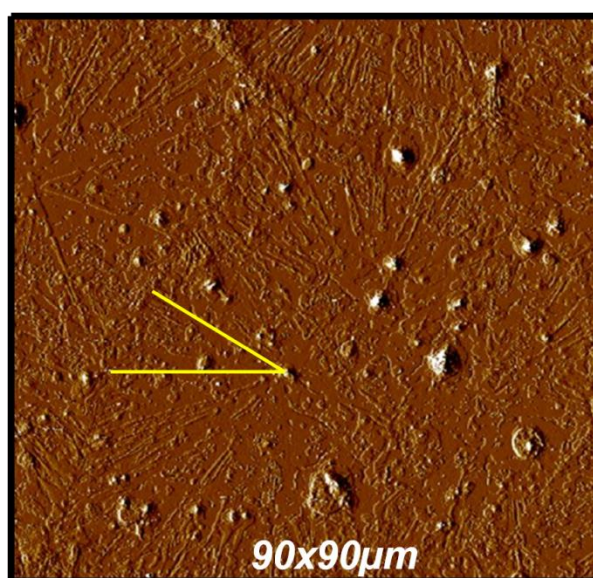


Fig.10 Images AFM (deflexion) en mode contact ( $90 \times 90\text{ }\mu\text{m}$ ) d'un film mince de PEG déposé sur un substrat doré Au. Les traits jaunes correspondent aux rayons des sphérolites.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

Des sphérolites de PEG partiellement formées sont observées sur le substrat Au, mais leur structure est très loin de l'organisation des sphérolites de PEG observées à l'état massif (voir Chapitre III). L'aptitude du PEG à cristalliser sur l'or peut être expliquée par l'affinité moins importante entre le PEG et l'or induisant un effet de mouillage favorable à la cristallisation du PEG. L'organisation du PEG n'est cependant pas totale (sphérolites partiellement formées), ceci mettant alors en évidence l'effet du confinement du PEG lorsqu'il est adsorbé. L'hypothèse de l'orientation parallèle des chaînes PEG confirme la croissance lamellaire perpendiculaire au substrat et radiale obtenue lors de l'analyse de la morphologie sphérolitique du PEG adsorbé sur l'or.

L'affinité des chaînes de PEG avec le substrat semble ainsi être un paramètre clé de l'organisation du polymère. C'est pourquoi des films minces de PEG déposés sur des substrats de chimie contrôlée élaborés par greffage de thiols peut permettre de comprendre plus en détails comment les interactions aux interfaces solides influent sur l'organisation du PEG.

### II.2. Substrats greffés

#### *II.2.1. Influence de la chimie du substrat sur l'organisation du PEG aux interfaces solides*

Des films minces de PEG sont déposés sur un substrat hydrophile ( $\text{Au-NH}_2$ ) et sur un substrat hydrophobe ( $\text{Au-CH}_3$ ). Ces substrats ont été élaborés par greffage chimique de thiols sur les substrats métalliques dorés comme décrit dans le Chapitre II. Ces substrats présentent des énergies de surface différentes et sont caractérisés par des angles de contact avec l'eau de  $21^\circ$  pour le substrat  $\text{Au-NH}_2$  et  $109^\circ$  pour le substrat hydrophobe  $\text{Au-CH}_3$ .

Les régions des modes d'élongation des liaisons  $\text{CH}_2$  entre  $2700\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$ , et des liaisons  $\text{C-O-C}$  entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  étant les plus sensibles et les plus marquées, les interprétations des spectres seront effectuées pour ces deux zones spectrales. La Figure 11 compare les spectres PM-IRRAS du PEG en film mince déposé sur le substrat hydrophile  $\text{Au-NH}_2$  et le substrat hydrophobe  $\text{Au-CH}_3$  dans la région des modes de vibration d'élongation des  $\text{CH}_2$ .

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

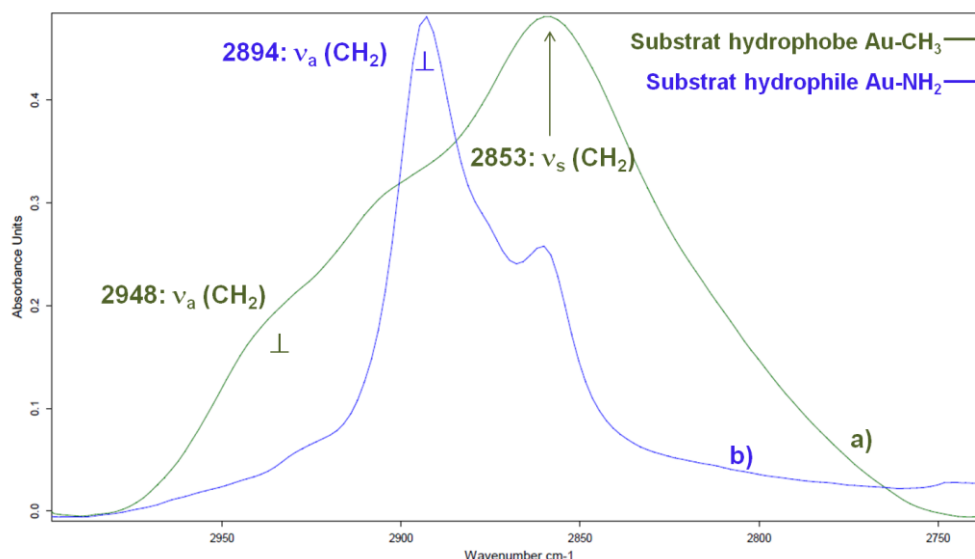


Fig.11 Comparaison des spectres PM-IRRAS dans la région 2700-3000  $\text{cm}^{-1}$  du PEG en film mince déposé sur un a) substrat hydrophobe  $\text{Au-CH}_3$  et b) substrat hydrophile  $\text{Au-NH}_2$ .

Lorsque la surface présente un caractère hydrophobe (angle de contact avec l'eau supérieur à  $90^\circ$ ), une large bande d'absorption comportant plusieurs contributions apparaît. En effet, la bande d'absorption correspondant au mode  $\nu_s(\text{CH}_2)$  à  $2853\text{ cm}^{-1}$  est fortement exaltée, tout comme celles relatives aux modes asymétriques à  $2948\text{ cm}^{-1}$  et  $2802\text{ cm}^{-1}$ . La bande d'absorption à  $2894\text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode asymétrique des  $\text{CH}_2$  est réduite en termes d'intensité. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des bandes d'absorption (voir Tableau I) sur le substrat hydrophobe  $\text{Au-CH}_3$  ainsi que l'exaltation du mode  $\nu_a(\text{CH}_2)$  à  $2948\text{ cm}^{-1}$  correspondent à une amorphisation du PEG.

		Largeur à mi-hauteur	
Nombre d'onde [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Attribution	PM-IRRAS ( $\text{Au-NH}_2$ )	PM-IRRAS ( $\text{Au-CH}_3$ )
2948	$\nu_a \text{CH}_2$	25	58
2894	$\nu_a \text{CH}_2$	21	43
2853	$\nu_s \text{CH}_2$	34	53
2802	$\nu_a \text{CH}_2$	38	67

Tableau I. Largeurs à mi-hauteur des bandes d'absorption du PEG dans la région des modes d'élongation des  $\text{CH}_2$  entre  $2700\text{ cm}^{-1}$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ .

Le substrat hydrophile se révélerait ainsi être un substrat plus favorable à la cristallisation du PEG que le substrat hydrophobe. Cependant, toutes les modifications spectrales du PEG en film mince adsorbé sur le substrat Au-CH<sub>3</sub> ne correspondent pas aux caractéristiques d'une amorphisation dans cette région. De plus, l'approche qualitative de l'interprétation des spectres PM-IRRAS ne permet pas de conclure sur l'orientation des chaînes macromoléculaires par rapport au substrat hydrophobe. La détermination quantitative des angles d'inclinaison des chaînes PEG par rapport au substrat peut alors se révéler être indispensable pour accéder à l'organisation du PEG à ces différentes interfaces.

### *II.2.2. Détermination de l'angle d'inclinaison des chaînes PEG*

Le principe de la détermination des angles d'inclinaison des chaînes polymères à partir des spectres PM-IRRAS est détaillé précédemment dans le paragraphe §I.3 de ce chapitre. L'intensité intégrée d'une bande d'absorption du spectre ATR (massique) est comparée à celle du spectre PM-IRRAS (film mince) pour déterminer l'inclinaison de la chaîne polymère par rapport au substrat. Cette bande doit être une bande pure et intense (pas de bande combinaison) qui est présente dans les spectres ATR et PM-IRRAS du polymère.

Dans le cas du PEG, une bande d'absorption pure, intense et dont le mode de vibration correspond à un moment dipolaire orienté perpendiculairement à l'axe de la chaîne est la bande d'absorption  $\nu_s$  (CH<sub>2</sub>) à 2853 cm<sup>-1</sup>. Pour obtenir l'inclinaison des chaînes de PEG par rapport à un substrat il est nécessaire de réaliser au préalable une décomposition spectrale de la région entre 2600 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup>. Les positions des bandes d'absorption en présence sont déterminées par la fonction dérivée seconde pour chaque spectre. Un exemple de décomposition spectrale est donné sur la Figure 12 pour le spectre ATR du PEG dans la région des modes de vibration élongation des CH<sub>2</sub>. Le « FIT » du spectre correspond à la courbe résultante de la somme de décompositions individuelles est quasi superposable au spectre ATR du PEG dans cette même région.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

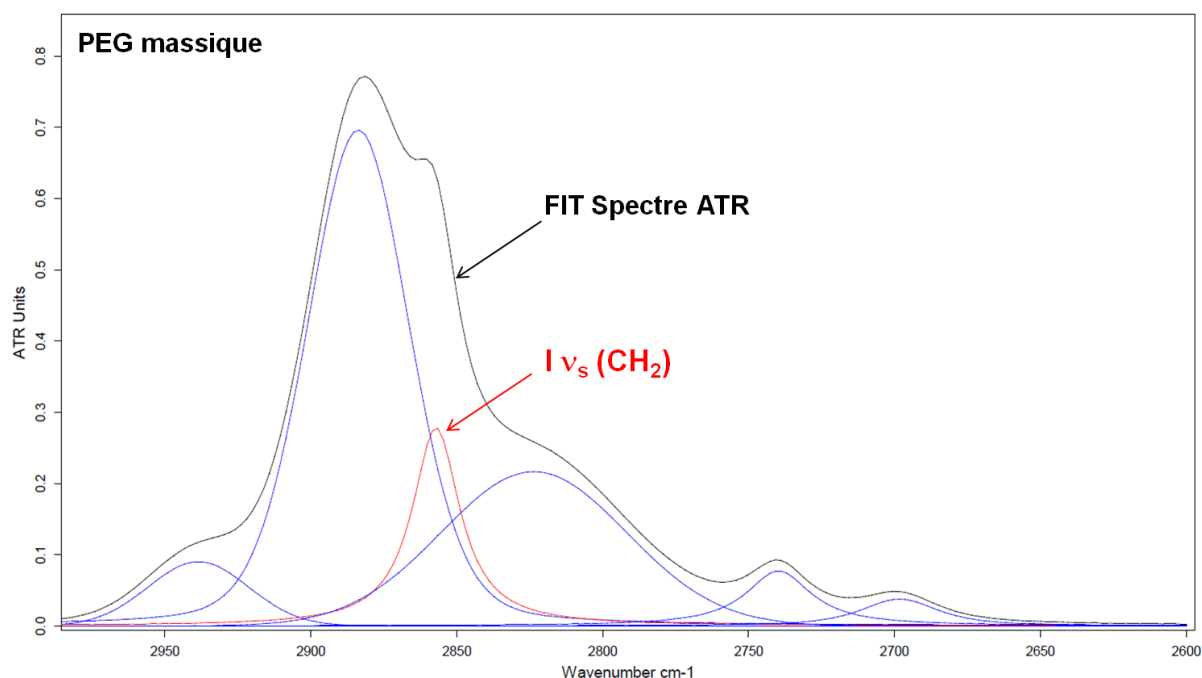


Fig.12 Décomposition spectrale dans la région 2600-3000  $\text{cm}^{-1}$  du spectre ATR du PEG massif.

L'intensité intégrée de la bande à 2853  $\text{cm}^{-1}$  du spectre ATR est comparée à l'intensité intégrée de la même bande des spectres PM-IRRAS représentatifs du PEG adsorbé en film mince sur différents substrats. L'intensité intégrée de la bande d'absorption des différents spectres PM-IRRAS requiert de fixer des valeurs identiques de la position (nombre d'onde) et de la largeur à mi-hauteur pour le spectre ATR et le spectre PM-IRRAS. A partir de ces intensités intégrées et de l'équation (1) on obtient  $\alpha$  l'angle entre l'axe de la chaîne et le plan de la surface. Les valeurs des intensités intégrées de la bande d'absorption  $\nu_s(\text{CH}_2)$  à 2853  $\text{cm}^{-1}$  et des angles d'orientation des chaînes macromoléculaires par rapport à différents substrats à partir des spectres infrarouge sont données dans le Tableau II ci-dessous.

PEG	Spectre	Largeur [cm <sup>-1</sup> ]	I v <sub>s</sub> (CH <sub>2</sub> )	α [°]
Massique	ATR	28.1	0,386	-
Film/Au	PM-IRRAS		0,093	<b>16</b>
Film/Au-NH <sub>2</sub>			0,034	<b>10</b>
Film/Au-CH <sub>3</sub>			0,9	<b>62</b>

Tableau II. Valeurs calculées de l'angle  $\alpha$  correspondant à l'inclinaison des chaînes de PEG en fonction de la chimie du substrat.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

A partir des valeurs de l'angle  $\alpha$ , on observe que l'inclinaison des chaînes PEG par rapport à la surface du substrat est relativement proche pour le substrat doré (Au) et le substrat hydrophile (Au-NH<sub>2</sub>). Cette tendance confirme les hypothèses proposées lors de l'approche qualitative : les chaînes PEG étant orientées plutôt parallèlement à la surface pour les deux substrats dont les angles de contact sont inférieurs à 90° avec l'eau. A l'inverse, les chaînes PEG s'inclinent de manière significative sur le substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub> atteignant un angle moyen de 62° par rapport au plan du substrat. Ceci peut être expliqué par le fait que les chaînes PEG possédant un caractère plutôt hydrophile ont peu d'affinité pour la surface hydrophobe (répulsion hydrophile/hydrophobe). Les interactions PEG/substrat hydrophobe étant défavorisées, l'étude par spectroscopie infrarouge dans la région des modes de vibration élongation des liaisons C-O-C entre 1000 cm<sup>-1</sup> et 1200 cm<sup>-1</sup>, qui est une région sensible aux variations de cristallinité, peut fournir des informations complémentaires sur l'organisation des chaînes PEG.

La Figure 13 compare les spectres PM-IRRAS du PEG en film mince déposé sur le substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> et sur le substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub> dans la région des modes de vibration élongation des C-O-C.

La même tendance est observée dans cette région du spectre infrarouge pour le PEG adsorbé sur un substrat hydrophobe: plusieurs bandes d'absorption larges remplacent les bandes d'absorption étroites des substrats plus hydrophiles. En effet, la bande de combinaison à 1146 cm<sup>-1</sup> est fortement exaltée et une bande d'absorption caractéristique de la phase amorphe apparaît à 1033 cm<sup>-1</sup>. Ces deux observations sont caractéristiques de l'amorphisation du PEG comme décrit sur la Figure 21 du Chapitre III. Cette amorphisation indique que les chaînes PEG inclinées par rapport au substrat hydrophobe n'arrivent pas à s'organiser du fait de leur conformation non stable sur ce type de substrat.



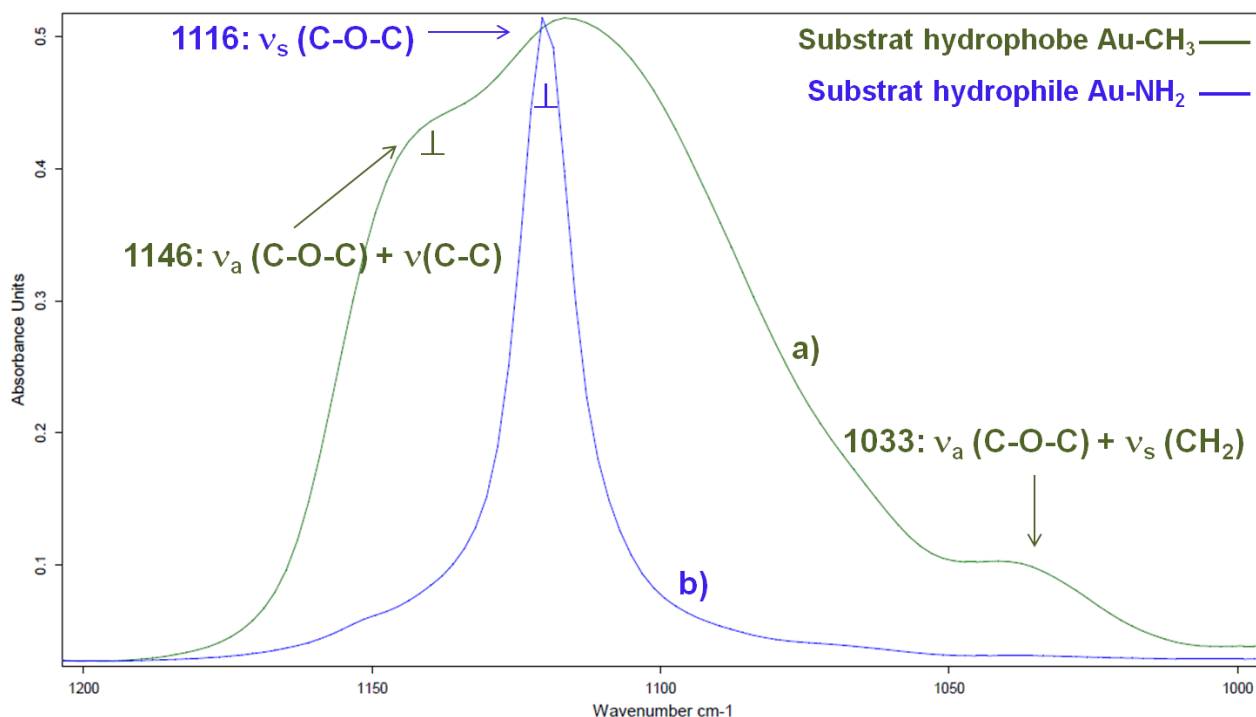


Fig.13 Comparaison des spectres PM-IRRAS dans la région 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  du PEG en film mince déposé sur un a) substrat hydrophobe  $\text{Au-CH}_3$  et b) substrat hydrophile  $\text{Au-NH}_2$ .

La bande d'absorption  $\nu_s (\text{C-O-C})$  à  $1116 \text{ cm}^{-1}$  est une bande symétrique dont la résultante des moments de vibration est perpendiculaire à l'axe principal de la chaîne PEG. L'intensité intégrée de cette bande du spectre ATR peut ainsi être comparée à celle de la même bande d'absorption présente sur les spectres PM-IRRAS du PEG adsorbé sur différents substrats. Les valeurs des intensités intégrées de la bande  $\nu_s (\text{C-O-C})$  à  $1116 \text{ cm}^{-1}$  et des angles d'orientation des chaînes PEG par rapport à différents substrats sont données dans le Tableau III ci-dessous.

PEG	Spectre	Largeur (cm <sup>-1</sup> )	I vs (C-O-C)	α [°]
Massique	ATR	29.5	0,946	-
Film/Au	PM-IRRAS		0,676	<b>29</b>
Film/Au-NH <sub>2</sub>			0,523	<b>25</b>
Film/Au-CH <sub>3</sub>			1,732	<b>51</b>

Tableau III. Valeurs calculées de l'angle  $\alpha$  correspondant à l'inclinaison des chaînes de PEG en fonction de la chimie du substrat.



## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

Les valeurs des angles d'inclinaison des chaînes PEG obtenues à partir de l'intensité intégrée de la bande d'absorption symétrique  $\nu_s$  (C-O-C) à  $1116\text{ cm}^{-1}$  présentent la même tendance que pour les valeurs calculées à partir de la bande symétrique  $\nu_s$  (CH<sub>2</sub>) à  $2853\text{ cm}^{-1}$ . En effet, l'inclinaison des chaînes PEG sur les substrats Au et Au-NH<sub>2</sub> est très proche. A l'inverse, l'inclinaison des chaînes PEG sur le substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub> est beaucoup plus importante. Bien que les angles d'inclinaison des chaînes PEG suivent la même tendance par rapport aux substrats, les valeurs présentent des écarts selon la bande d'absorption utilisée pour les calculs quantitatifs (voir Tableau II et Tableau III). Cet écart pourrait provenir des contributions des liaisons (-CH<sub>2</sub>) et (C-C) dans le domaine d'absorption des modes de vibrations C-O-C lors de la décomposition spectrale ou bien d'un angle conformationnel entre  $\nu_s$  (C-O-C) et  $\nu_s$  (CH<sub>2</sub>).

Les bandes d'absorption larges observées pour le spectre PM-IRRAS du PEG adsorbé sur le substrat hydrophobe peuvent laisser penser que ce substrat est le moins favorable à la cristallisation du PEG. Les bandes d'absorption plus étroites observées sur le spectre PM-IRRAS du PEG adsorbé sur le substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> seraient caractéristiques d'un arrangement plus régulier des chaînes. Afin de confirmer l'organisation du PEG en film mince sur les différents substrats modèles, les largeurs à mi-hauteur des bandes d'absorption dans la région des  $\nu$  (C-O-C) sont comparées dans le Tableau IV.

		Largeur à mi-hauteur	
Nombre d'onde [cm <sup>-1</sup> ]	Attribution	PM-IRRAS (Au-NH <sub>2</sub> )	PM-IRRAS (Au-CH <sub>3</sub> )
1146	$\nu_a$ C-O-C + $\nu$ C-C	19	33
1116	$\nu_s$ C-O-C	12	55
1033	$\nu_a$ C-O-C + $\nu_s$ CH <sub>2</sub>	0	28

Tableau IV. Largeurs à mi-hauteur des bandes d'absorption du PEG dans la région des modes d'élongation des C-O-C entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

Les largeurs à mi-hauteur des bandes d'absorption caractéristiques des mouvements vibratoires des molécules C-O-C du PEG sont moins élevées pour le substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> que pour le substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>. Ces bandes étroites peuvent indiquer qu'une organisation structurée du PEG sur ces substrats est possible, plus particulièrement sur le substrat Au-NH<sub>2</sub> dont les largeurs à mi-hauteur sont peu élevées pour toutes les bandes de cette région du spectre. Les bandes d'absorption larges du PEG sur le substrat Au-CH<sub>3</sub> indiquent une diminution de la cristallinité du PEG sur ce substrat hydrophobe. Une étude de la morphologie du PEG sur ces différents substrats modèles se révélerait complémentaire pour appuyer ces hypothèses.

### II.2.3. Morphologie du PEG en film mince

La morphologie des films minces de PEG adsorbés sur les substrats modèles de chimie différente a été caractérisée par AFM en mode contact. Les images AFM sont présentées sur la Figure 14.

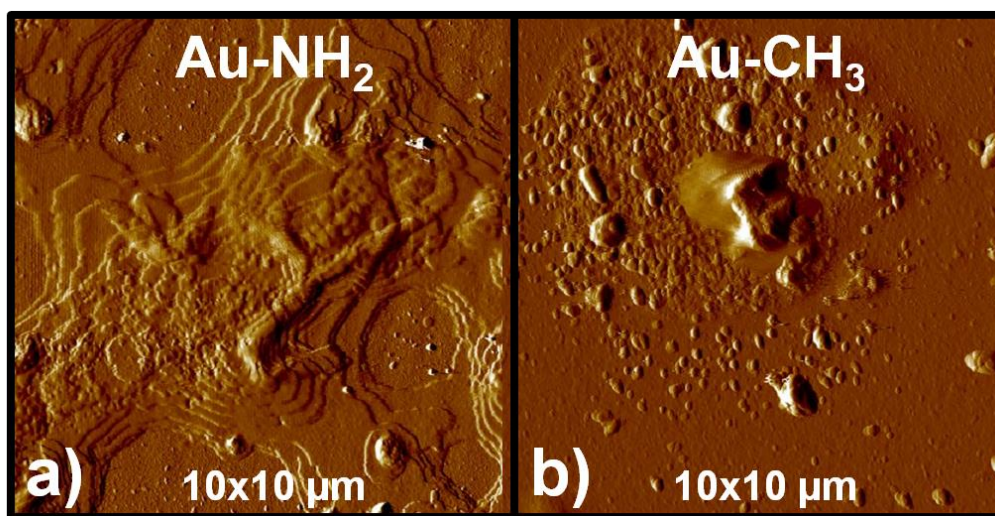


Fig.14 Images AFM (deflexion) en mode contact de films PEG déposés sur a) un substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> et b) un substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>.

Sur le substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>, les forces interfaciales répulsives hydrophile (PEG)/hydrophobe (substrat) limitent l'adsorption « à plat » des chaînes PEG. Ainsi, les interactions interchaînes PEG/PEG sont favorisées. Des amas de chaînes PEG sont observés sur le substrat hydrophobe (voir Figure 14.b). La valeur de l'angle d'inclinaison (51°) est très proche de l'angle magique (54°) correspondant à une orientation statistique et isotrope des moments de transition ( $\cos^2 \theta = 1/3$ ). Ainsi, il peut être émis l'hypothèse d'une adsorption à l'état de pelote statistique des chaînes PEG sur le substrat hydrophobe. La morphologie du

dépôt de PEG sur le substrat hydrophobe explique ainsi la valeur de l'angle d'inclinaison des chaînes PEG déduit à partir des spectres infrarouge PM-IRRAS et confirme l'amorphisation totale du polymère. En effet, les chaînes étant dans un état qui leur est défavorable, ne peuvent pas s'organiser bien qu'elles soient regroupées entre elles.

Sur le substrat hydrophile (voir Figure 14.a), le film mince de PEG adsorbé adopte une morphologie en « terrasses » caractéristique d'un empilement lamellaire sur le substrat. Ce dépôt est très similaire à celui du PEG adsorbé sur le wafer de Si après recuit (voir Figure 8.b). Les chaînes PEG sont étalées sur la surface, confirmant l'orientation parallèle des chaînes par rapport à la surface déduite des analyses PM-IRRAS du PEG adsorbé sur le substrat Au-NH<sub>2</sub>. Le caractère hydrophile du substrat Au-NH<sub>2</sub> semble ainsi être favorable à la cristallisation des chaînes PEG sous forme d'empilement de « terrasses » suite à leur adsorption à l'interface solide. En plus de l'énergie de surface du substrat hydrophile très proche de celle du PEG, le greffon hydrophile peut également expliquer l'aptitude du PEG à cristalliser sur ce substrat. La surface du substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> est terminée par des groupements NH<sub>2</sub> conférant au substrat son caractère hydrophile. La croissance lamellaire parallèle au substrat pourrait alors être initiée par les interactions entre les bouts de chaînes (OH) du PEG et les groupements NH<sub>2</sub>.

Une analyse plus détaillée du film mince PEG sur le substrat hydrophile a été menée par AFM en 3 dimensions et est donnée sur la Figure 15.

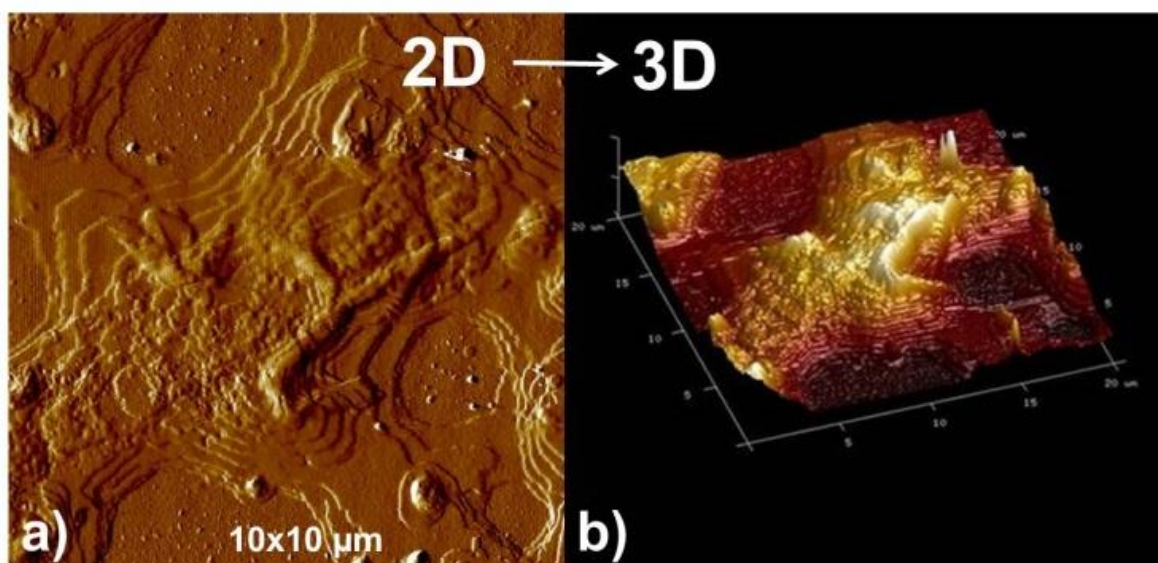


Fig.15 Images AFM en mode contact de films PEG déposés sur un substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> en a) 2 dimensions et b) 3 dimensions.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

L'analyse en 3 dimensions (voir Figure 15.b) a permis de mesurer une épaisseur des terrasses égale à environ 20 nm. Selon Yoshihara <sup>[8]</sup> la longueur d'une chaîne PEG contenant 7 motifs est égale à 19,1 Å. La chaîne PEG de masse molaire moyenne égale à 2041 g.mol<sup>-1</sup> contient 46 motifs et serait ainsi égale à 125 Å soit, 12,5 nm. L'angle d'inclinaison des chaînes PEG par rapport au substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> étant de 25°, la hauteur maximale H atteinte par les chaînes PEG est calculée de la manière suivante :

$$\sin \alpha = \frac{H}{L} \quad (2)$$

Avec  $\alpha$  l'angle d'inclinaison de la chaîne PEG par rapport au substrat Au-NH<sub>2</sub>, H la hauteur maximale de la chaîne et L la longueur théorique d'une chaîne PEG.

La hauteur maximale d'une chaîne PEG sur le substrat hydrophile calculée grâce à l'équation (2) est égale à 5,2 nm. L'épaisseur d'une marche correspondrait ainsi à l'empilement d'environ 4 chaînes PEG au maximum. Ces observations permettent alors de déterminer des modèles d'adsorption des chaînes PEG sur ces différents substrats.

### II.3. Modèles d'adsorption des chaînes PEG

Les résultats précédents ont montré que le PEG s'adsorbe aux interfaces solides. Sur les substrats présentant un caractère plutôt hydrophile les chaînes de PEG s'adsorbent en s'étalant parallèlement sur la surface. Dans le cas d'un substrat très hydrophile ( $\theta=21^\circ$  avec l'eau) les chaînes de PEG adsorbées sont dans un état thermodynamique stable, de même affinité, qui leur permettent de s'arranger de manière ordonnée (cristallisation) suite à l'adsorption. A l'inverse, sur un substrat hydrophobe les chaînes PEG ne cristallisent pas et s'adsorbent à l'état de pelotes statistiques, l'énergie de surface du substrat n'étant pas favorable au développement d'interactions chaînes/substrat. La chimie de surface, et par conséquent les énergies de surface, influent de manière significative sur l'adsorption et l'organisation des chaînes PEG mais également sur la morphologie de cristallisation du PEG. En effet, à l'état massique, le PEG cristallise sous forme de très grandes sphérolites de plusieurs millimètres de diamètre. Sur des substrats dont l'adsorption est favorisée par la chimie de surface, le PEG cristallise sous forme d'empilement régulier de lamelles d'épaisseur égale à 20 nm environ. Les approches qualitatives et quantitatives d'analyse des spectres infrarouge en mode PM-IRRAS ainsi que la caractérisation par AFM ont ainsi permis

## **CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-**b**-PEG AUX INTERFACES SOLIDES**

---

d'élaborer des modèles d'adsorption des chaînes PEG sur ces différents substrats. Ces différents modèles sont présentés sur la Figure 16 ci-après.



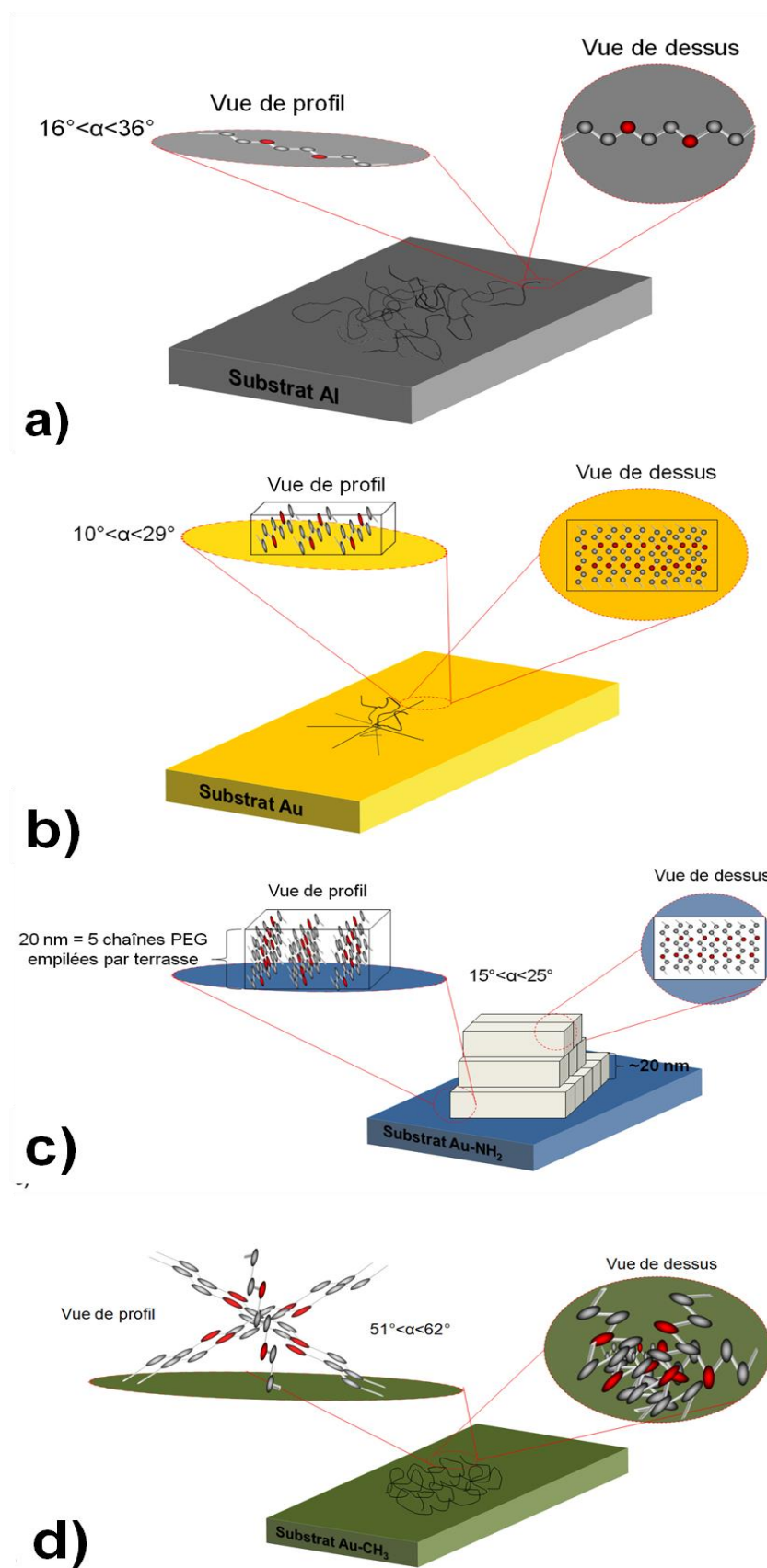


Fig.16 Modèles schématiques d'adsorption des chaînes PEG sur les substrats a) Al, b) Au, c) hydrophile Au-NH<sub>2</sub> et d) hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

Indépendamment de la nature du substrat et des interactions polymère/substrat, le confinement à l'échelle nanométrique de films polymères induit une diminution de la vitesse de croissance <sup>[9]</sup> des structures cristallines par rapport à l'état massique. La formation de structures organisées pouvant être totalement empêchée dans le cas de confinement par une ou deux dimensions ou d'épaisseurs très faibles <sup>[10]</sup>. En effet, Danolki <sup>[11]</sup> étudia la cristallisation d'un film de PEO (réduction d'une dimension) d'environ 100 nm déposé sur un wafer de Si par spin-coating. Ces conditions de dépôt sont très proches de celles de notre étude et permettent de mettre en évidence l'effet du confinement sur la cristallinité du PEG. La vitesse de croissance des sphérolites est fortement limitée par rapport au même PEO à l'état massique, en raison de la réduction de mobilité des chaînes à l'état confiné, limitant la cristallisation. Le même effet est observé par Massa <sup>[12]</sup>, qui montre que la vitesse de croissance de films PEO d'épaisseur inférieure à 400 nm adsorbés sur des lames de verre est 40 fois moins importante par rapport à l'état massique. Il a été vu dans le chapitre précédent qu'à l'état massique le PEG cristallise sous forme de sphérolites et qu'une fois adsorbé sur un substrat tel que le substrat Au, les sphérolites orientées parallèlement à la surface sont moins bien organisées. Cette diminution de l'organisation à l'état confiné est également observée par Wang <sup>[13]</sup> et expliquée par une mobilité moins importante des lamelles orientées parallèlement à une couche de polystyrène.

Adsorbé sur le substrat Al (voir Figure 16.a), l'homopolymère PEG ne cristallise pas. Cet effet est également observé pour le PEO par Vanroy <sup>[10]</sup> et Barroso <sup>[14]</sup> pour des films PEO adsorbé de très faibles épaisseurs (<20 nm) sur des wafer de Si. Ce phénomène est expliqué notamment par l'adsorption des chaînes PEG augmentant la barrière entropique nécessaire à la formation de structures cristallines. Toutefois, nous avons montré qu'un recuit permettait la cristallisation post-adsorption.

L'épaisseur du film et la réduction de dimension ne suffisent pas à expliquer l'organisation du PEG sur un substrat. En effet, une cristallisation d'un film PEO de très faible épaisseur (<10 nm) est décrit dans la littérature <sup>[15]</sup>. L'organisation du PEG adsorbé en film mince sur un substrat dépend alors à la fois de l'épaisseur du film, de l'effet de confinement (réduction d'une ou deux dimensions) et de la chimie du substrat (interactions interfaciales).

### III. COPOLYMERES PE-b-PEG ADSORBES

L'analyse des spectres infrarouges de l'homopolymère PEG à l'état massique et adsorbé a permis dans la partie précédente de révéler une orientation préférentielle des chaînes macromoléculaires et une diminution de la cristallinité du polymère due à l'adsorption sur un substrat dont l'énergie de surface n'est pas proche de celles du PEG. Ces résultats permettront de mieux mettre en évidence dans la partie suivante le comportement du bloc PE dans les copolymères PE-b-PEG, les conséquences sur l'organisation du bloc PEG ainsi que les compétitions entre énergies d'interactions ayant lieu aux différentes interfaces solides.

#### III.1. Effet de l'adsorption sur l'organisation des blocs PE et PEG

L'effet de l'adsorption sur l'organisation du COP D contenant 83% en masse de PEG a été étudié par spectroscopie infrarouge PM-IRRAS selon la même méthode qu'utilisée précédemment pour l'homopolymère PEG et basée sur l'interprétation des modes de vibration des bandes d'absorption. L'effet de l'adsorption sur l'organisation des copolymères PE-b-PEG en film mince ne sera pas discuté sur le substrat aluminium (Al). Ainsi le spectre ATR (COP D massique) comparé au spectre PM-IRRAS du COP D adsorbé en film mince sur le substrat doré (Au) est présenté sur la Figure 17.

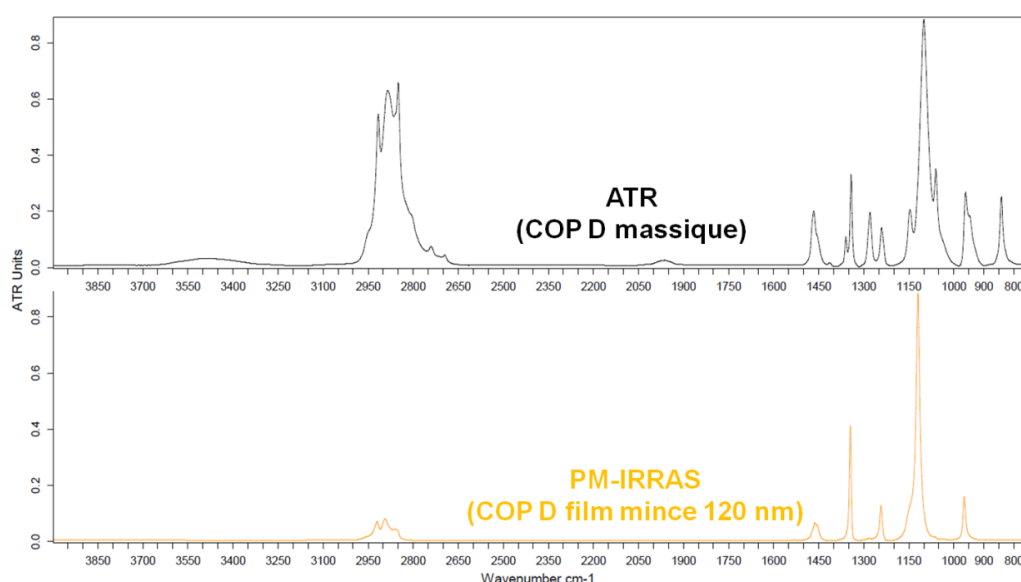


Fig.17 Spectres PM-IRRAS du COP D (83% PEG) déposé en film mince sur le substrat Au et ATR du COP D massique entre 800  $\text{cm}^{-1}$  et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

Les différentes régions du spectre sont agrandies et présentées sur la Figure 18 ci-dessous.

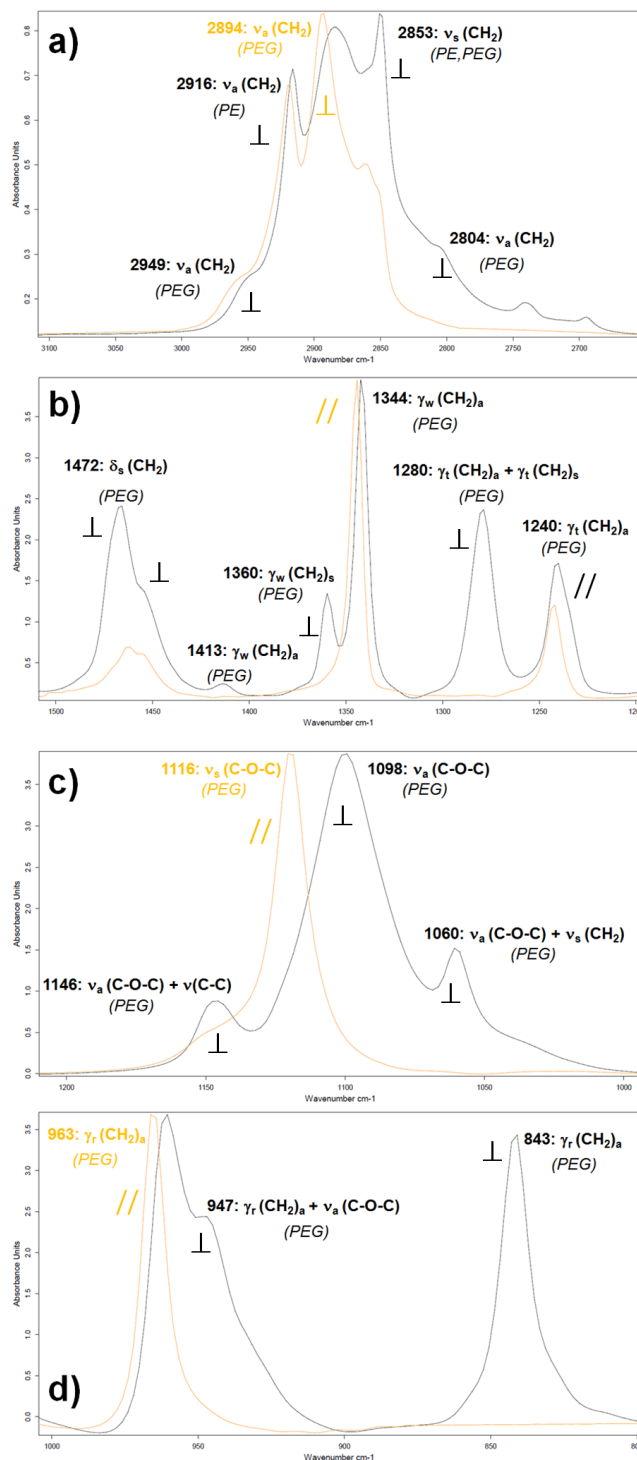


Fig.18 Spectre PM-IRRAS du COP D (83% PEG) déposé en film mince sur le substrat Au avec le spectre ATR du COP D massique dans les régions a) 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$ , b) 1200-1500  $\text{cm}^{-1}$ , c) 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  et d) 800-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

Les modifications spectrales des bandes d'absorption caractéristiques du bloc PEG induites par l'adsorption du COP D en film mince sont identiques à celles observées dans le cas de l'interface PEG/Au pour les différentes zones du spectre (Figure 18 a, b, c, et d). Les extinctions des bandes du bloc PEG dont le moment dipolaire est orienté parallèlement à l'axe de la chaîne correspondent à une orientation des chaînes PEG préférentiellement parallèles au substrat Au. L'extinction des bandes cristallines du PEG indiquent une diminution de la cristallinité du bloc PEG adsorbé. Qualitativement, la réponse spectrale du bloc PEG ne semble pas perturbée par la présence du bloc PE dans le COP D. La présence d'un bloc PE court ne suffit pas à déstabiliser les interactions interfaciales bloc PEG/Au.

La bande d'absorption pure et caractéristique du bloc PE à  $2916\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a\text{ CH}_2$ ) reste intense pour le COP D adsorbé sur le substrat Au, indiquant que les chaînes PE sont inclinées par rapport à la surface dorée. Cette inclinaison peut d'une part être expliquée par la configuration du bloc PE adoptée dans le cas du copolymère, les liaisons  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  n'étant pas totalement parallèles aux liaisons C-O-C (voir Chapitre III, Figure 24). D'autre part la faible affinité du bloc PE avec le substrat Au qui présente un angle de contact avec l'eau inférieur à  $90^\circ$  (surface plutôt hydrophile) peut expliquer l'affinité très limitée PE/Au.

L'analyse de la morphologie du film mince de COP D déposé sur le substrat doré Au fournit des informations précieuses sur l'organisation des blocs PE et PEG. L'image AFM du COP D adsorbé en film mince sur le substrat doré est comparée à celle de l'homopolymère PEG déposé en film mince sur le même substrat et est présentée sur la Figure 19.

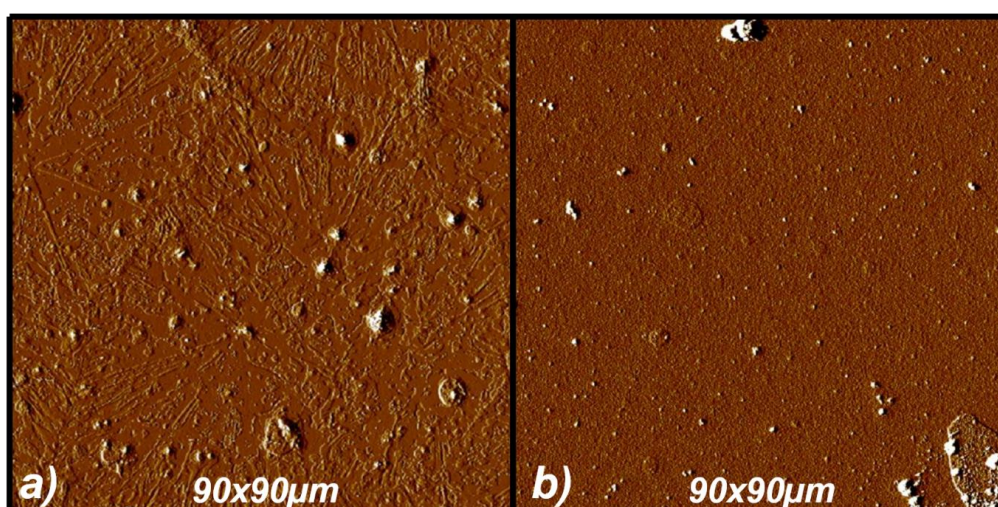


Fig.19 Images AFM (deflexion) en mode contact de films minces de a) PEG et b) COP D (83% PEG) déposés sur le substrat doré Au.

Il a été vu précédemment (voir Figure 18.a) que la morphologie d'un film mince d'homopolymère PEG est caractérisée par des sphérolites partiellement formées recouvrant la surface. Lorsque le bloc PEG est lié par liaison covalente au bloc PE (voir Figure 19.b), aucune organisation ou arrangement régulier n'est visible sur le dépôt recouvrant la surface. Deux hypothèses peuvent être émises sur l'organisation du film mince de COP D sur le substrat doré Au. La première hypothèse est que le bloc PEG est gêné par le bloc PE empêchant les chaînes PEG, dont les interactions avec la surface ne sont pas prédominantes, de s'organiser. Le bloc PE étant également gêné par le bloc PEG ne peut également pas cristalliser. La deuxième hypothèse qui peut être avancée consiste à considérer un recouvrement du bloc PEG adsorbé sur le substrat doré Au, par le bloc PE qui possède peu d'affinité avec le substrat. Le bloc PE ne pouvant pas cristalliser en raison de la présence de longs blocs PEG.

Deux paramètres clés intervenant dans l'organisation interfaciale des copolymères aux interfaces solides sont ainsi dégagés de l'analyse du film mince de COP D (83% en masse PEG) par spectroscopie infrarouge PM-IRRAS et analyses AFM : l'affinité entre les blocs et le substrat et la longueur des blocs. Le premier de ces deux paramètres étudié est la chimie du substrat afin de mieux comprendre comment l'affinité des blocs avec le substrat peut intervenir sur les compétitions entre énergies d'interaction aux interfaces solides.

### III.2. Influence de la chimie du substrat

Le même copolymère contenant un bloc majoritaire de PEG (COP D) a été déposé sur un substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> et sur un substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub> en film mince. Ces différents systèmes copolymère/substrat ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge PM-IRRAS et les spectres infrarouges correspondants sont présentés sur la Figure 20 entre 800 cm<sup>-1</sup> et 4000 cm<sup>-1</sup>.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

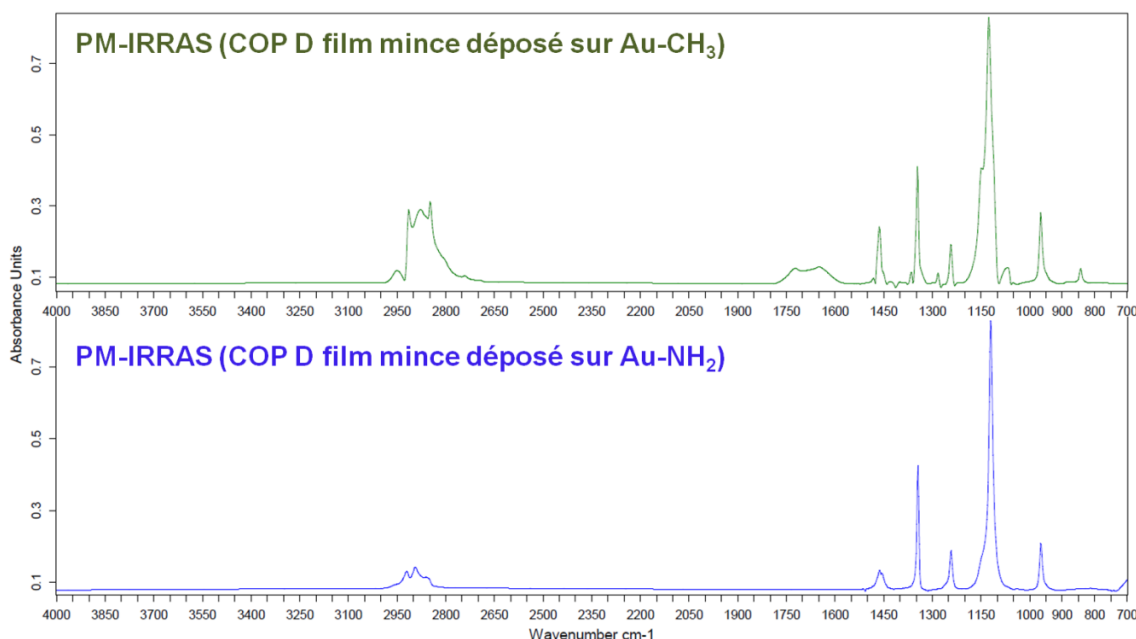


Fig.20 Spectre PM-IRRAS du COP D (83% PEG) déposé en film mince sur le substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub> et le substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> entre 800 cm<sup>-1</sup> et 4000 cm<sup>-1</sup>.

L'analyse des spectres infrarouge PM-IRRAS du COP D adsorbé sur des substrats de chimie de surface différente sera discutée pour les zones spectrales où les bandes caractéristiques des blocs PE et PEG apparaissent: entre 2700 cm<sup>-1</sup> et 3000 cm<sup>-1</sup> (Figure 21) et entre 1000 cm<sup>-1</sup> et 1200 cm<sup>-1</sup> (Figure 22), respectivement.

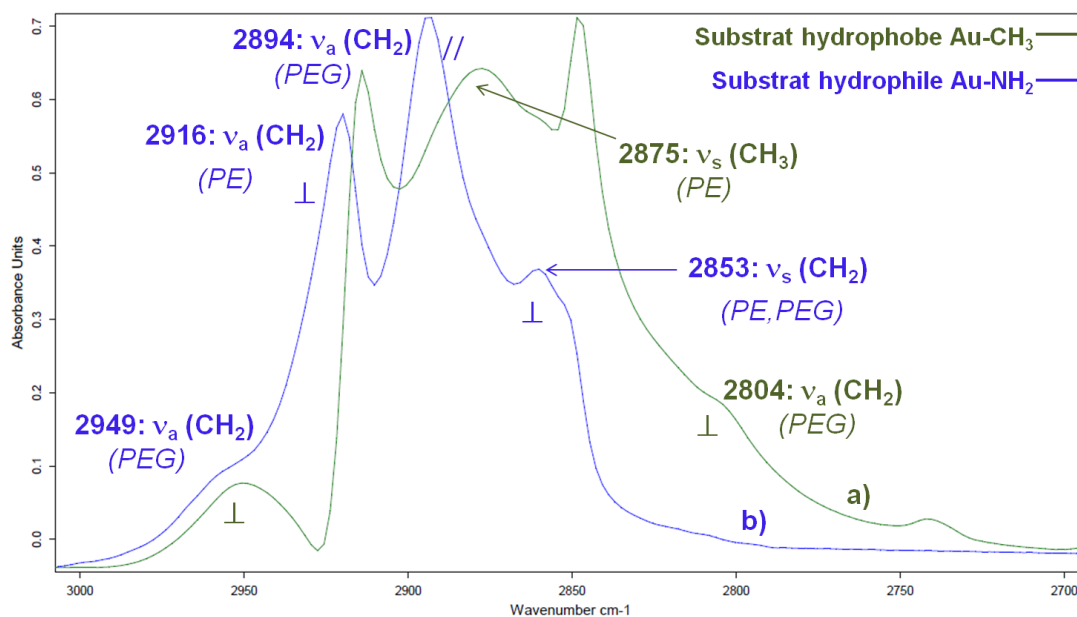


Fig.21 Comparaison des spectres PM-IRRAS dans la région 2700-3000 cm<sup>-1</sup> du COP D (83% PEG) déposé en film mince sur un a) substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub> et b) substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub>.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

Sur le substrat hydrophobe, les bandes d'absorption caractéristiques du PEG dans le COP D présentent les mêmes modifications spectrales que pour l'homopolymère PEG, du fait du bloc majoritaire PEG dans le copolymère (83% en masse). Sur le substrat hydrophobe, le changement le plus significatif est observé pour la réponse spectrale du bloc PE. En effet, le pic à  $2875\text{ cm}^{-1}$  est fortement intensifié, caractéristique d'une orientation préférentiellement parallèle du bloc PE sur le substrat hydrophobe. Ainsi le bloc PEG interagit avec la surface hydrophile alors qu'il tend à s'incliner sur le substrat hydrophobe (répulsion interfaciale). A l'inverse, le bloc PE tend à interagir avec le substrat hydrophobe (exaltation de la bande à  $2875\text{ cm}^{-1}$ ) mais sa mobilité est réduite par la présence du bloc PEG majoritaire comme indiqué par l'exaltation du mode asymétrique ( $\nu_a\text{ CH}_2$ ) à  $2916\text{ cm}^{-1}$  sur le substrat hydrophobe. L'orientation des chaînes adsorbées de chaque bloc dépend ainsi de la chimie du substrat. Le long bloc PEG ( $1474\text{ g.mol}^{-1}$ ) semble également limiter l'orientation préférentielle du bloc PE. Les blocs courts PE ( $311\text{ g.mol}^{-1}$ ) quant à eux ne semblent pas avoir un effet significatif sur l'orientation préférentielle des chaînes PEG. La longueur des blocs semble ainsi être un paramètre supplémentaire jouant un rôle clé sur l'organisation des blocs des copolymères PE-b-PEG.

La détermination quantitative de l'orientation des chaînes PEG (voir détail §II.2.2) a été rendue possible par la décomposition spectrale de la zone entre  $2700\text{ cm}^{-1}$  et  $3000\text{ cm}^{-1}$  et entre  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  en mesurant l'intensité intégrée des bandes symétriques à  $2853\text{ cm}^{-1}$  et  $1116\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Dans le cas des copolymères PE-b-PEG, la bande à  $2853\text{ cm}^{-1}$  comporte une contribution de chaque bloc et n'est ainsi pas adaptée à la détermination de l'angle d'inclinaison des chaînes PEG ou PE par rapport à un substrat. La bande à  $1116\text{ cm}^{-1}$  correspondant au mode  $\nu$  (C-O-C) est alors utilisée pour la détermination de l'angle d'inclinaison du bloc PEG par rapport à différents substrats suivant la même méthode que pour l'homopolymère PEG (voir détail §II.2.2). Les spectres PM-IRRAS du COP D déposé en film mince sur différents substrats dans la région des modes de vibration des liaisons C-O-C ainsi que les angles d'inclinaison du bloc PEG sont donnés sur la Figure 22 ci-dessous.

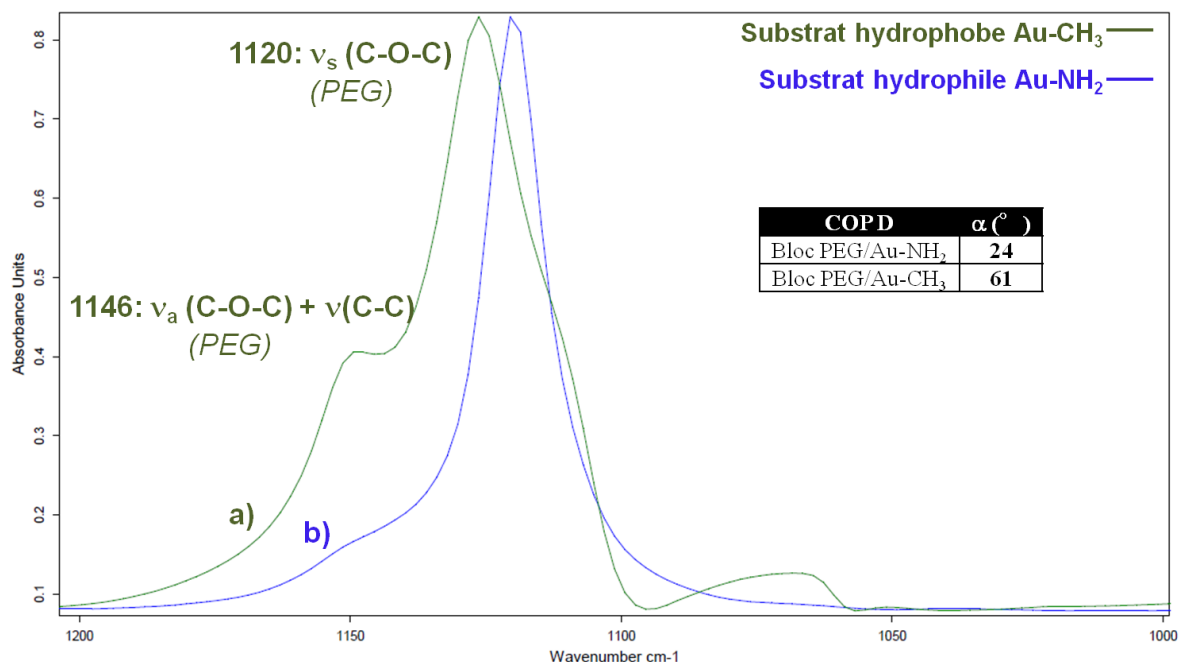


Fig.22 Comparaison des spectres PM-IRRAS dans la région  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$  du COP D (83% PEG) déposé en film mince sur un a) substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub> et b) substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub>.

Les bandes d'absorption à  $1146\text{ cm}^{-1}$  et  $1120\text{ cm}^{-1}$  sont plus larges dans le cas du COP D déposé en film mince sur le substrat hydrophobe, indiquant une cristallinité du bloc PEG moins importante sur ce substrat. De plus, l'exaltation du mode  $\nu_a(\text{C-O-C})$  indique une inclinaison du bloc PEG plus marquée sur le substrat hydrophobe que sur le substrat hydrophile. Les angles d'inclinaison du bloc PEG sont très proches des angles d'inclinaison des chaînes PEG dans le cas de l'homopolymère ( $25^{\circ}$  pour le substrat Au-NH<sub>2</sub> et  $51^{\circ}$  pour le substrat Au-CH<sub>3</sub>). Il est intéressant de remarquer que la valeur de l'angle d'inclinaison des chaînes PEG sur le substrat hydrophobe est, comme dans le cas de l'homopolymère), très proche de la valeur de l'angle magique égal à  $54^{\circ}$  et correspondant à une orientation statistique des moments de transition. Dans le cas du COP D déposé sur le substrat hydrophile les interactions bloc PEG/surface prédominent du fait de la forte affinité entre le PEG et la surface polaire. Sur un substrat hydrophobe une inclinaison des chaînes du bloc PEG par rapport à la surface est observée, en raison des interactions répulsives à l'interface PEG/substrat. Cette tendance est confirmée par les valeurs quantitatives de l'angle entre le bloc PEG et la surface. Le bloc PEG semble ainsi peu gêner le comportement du bloc PEG dans le COP D. Les images AFM illustrent cette tendance sur la Figure 23.



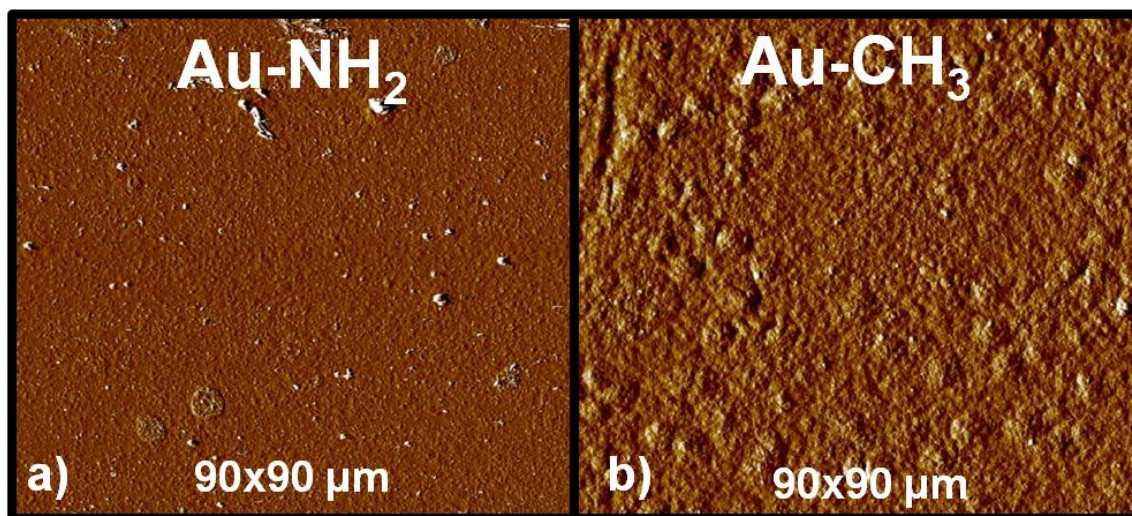


Fig.23 Images AFM (deflexion) en mode contact de COP D en film mince déposés sur a) un substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> et b) un substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>.

Sur un substrat présentant un caractère hydrophile (Au-NH<sub>2</sub>) les interactions bloc PEG/surface sont favorisées. Cependant, la cristallisation du bloc PEG est impossible sur ce substrat, contrairement à l'homopolymère PEG déposé sur ce même substrat hydrophile. Le bloc PE empêche ainsi les blocs PEG de s'organiser malgré l'affinité entre le bloc PEG et la surface. Le court bloc PE étant lié de façon covalente au bloc PEG et n'ayant pas d'affinité avec la surface hydrophile, n'interagit pas avec la surface et ne peut cristalliser du fait de la présence du bloc PEG. Sur un substrat présentant un caractère hydrophobe (Au-CH<sub>3</sub>), les chaînes PEG s'adsorbent sous forme de pelotes statistiques (voir Figure 23.b) afin de limiter les interactions bloc PEG/surface. La surface hydrophobe est alors défavorable à l'organisation des chaînes entre elles qui ne peuvent pas cristalliser. Malgré l'affinité du bloc PE avec la surface, les blocs PE ne sont pas capables de cristalliser, gênés par le bloc PEG.

La spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS appuyée par les analyses AFM a révélé que le substrat peut se révéler favorable aux organisations des chaînes du bloc pour lequel il possède une affinité. Cependant, bien que la chimie de surface ait une influence non négligeable sur l'organisation des blocs, la longueur des blocs se révèle être un paramètre clé qui déséquilibre la balance entre les énergies d'interactions aux interfaces solides. En effet, le PEG hydrophile est capable de cristalliser sur un substrat hydrophile alors que le COP D contenant majoritairement un bloc hydrophile ne peut cristalliser sur ce même substrat. L'effet de la longueur des chaînes sur l'organisation des copolymères en film mince est alors également étudié.

### III.3. Effet de la longueur du bloc PEG sur l'organisation des copolymères PE-b-PEG

L'effet de la composition des copolymères adsorbés en film mince a été mis en évidence en comparant les spectres PM-IRRAS de copolymères PE-b-PEG de différentes compositions dans la région caractéristique des bandes des deux blocs PE et PEG entre 2700  $\text{cm}^{-1}$  et 3000  $\text{cm}^{-1}$  (voir Figure 24). Particulièrement, les bandes d'absorption caractéristiques du bloc PE à 2916  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_a \text{CH}_2$ ) et 2875  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s \text{CH}_3$ ) et du bloc PEG à 2948  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_a \text{CH}_2$ ) et 2894  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_a \text{CH}_2$ ) sont étudiées. La bande d'absorption symétrique du mode élongation des  $\text{CH}_2$  à 2853  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas discutée du fait de la double contribution des blocs PE et PEG à cette bande. A partir de l'analyse qualitative de l'intensité de ces bandes d'absorption il est possible de déterminer le comportement des chaînes macromoléculaires en fonction de leur longueur dans les copolymères PE-b-PEG.

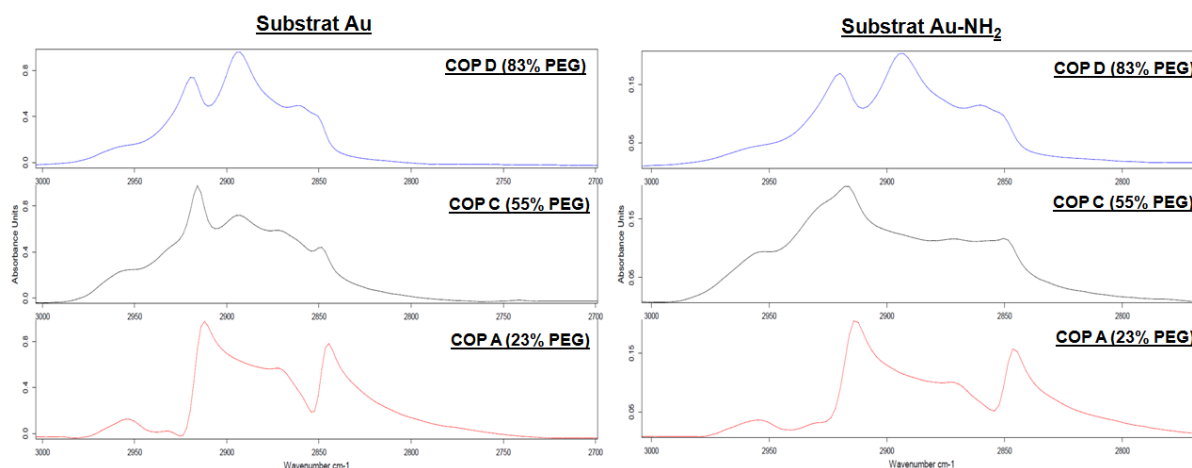


Fig.24 Spectre PM-IRRAS de copolymères de différentes compositions déposés en film mince sur des substrats d'asorption modèles dans les régions a) 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$ , b) 1200-1500  $\text{cm}^{-1}$ , c) 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  et d) 800-1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Il est intéressant d'étudier premièrement le comportement du bloc PE lorsque la longueur du bloc PEG diminue dans le copolymère. Dans le COP D (83% en masse de PEG) il a été montré que les très longs blocs PEG ne permettaient pas au bloc PE de s'orienter sur le substrat Au. Lorsque la longueur des séquences PEG du copolymère adsorbé sur le même substrat diminue (COP C) de sorte à ce que la longueur des deux blocs soit presque identique, l'intensité du pic à 2916  $\text{cm}^{-1}$  diminue et celle du pic à 2875  $\text{cm}^{-1}$  augmente indiquant une inclinaison parallèle du bloc PE par rapport à la surface. Au-delà de 50% en masse de PE, ou pour un bloc PE plus long que le bloc PEG, les blocs PE conservent cette inclinaison. De plus,



## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

lorsque le bloc PE devient majoritaire dans le copolymère (COP A) et que la longueur du bloc PEG diminue, les blocs PE qui ne pouvaient pas s'orienter sur le substrat Au ni sur le substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub>, peuvent alors s'orienter perpendiculairement sur le substrat hydrophile (répulsion hydrophile (substrat)/hydrophobe (PE)) lorsque le bloc PEG est plus court (extinction de la bande à 2875 cm<sup>-1</sup>). L'adsorption et l'organisation du bloc PE dans les copolymères à bloc PE-b-PEG sont ainsi gouvernées à la fois par la chimie du substrat et par la longueur des blocs PEG.

Afin de mieux comprendre comment le bloc de PE agit sur le bloc de PEG dans le diblocs lorsque celui-ci est adsorbé sur ces mêmes substrats, les spectres PM-IRRAS des copolymères adsorbés sur différents substrats modèles ont été étudiés dans la région du mode de vibration élongation des liaisons C-O-C entre 1000 cm<sup>-1</sup> et 1200 cm<sup>-1</sup>. A partir de la valeur mesurée de l'intensité intégrée de la bande symétrique d'élongation  $\nu_s$  (C-O-C) les angles d'inclinaison PEG/substrat ont été calculés à partir de l'équation (1) comme détaillé pour l'homopolymère PEG (voir §II.2.2). Les valeurs de l'angle  $\alpha$  correspondant à l'angle entre les chaînes PEG et les substrats modèles pour des copolymères PE-b-PEG de différentes compositions sont donnés dans le Tableau V. La bande d'absorption  $\nu_s$  (C-O-C) étant mal définie sur le spectre PM-IRRAS du COP C déposé sur le substrat hydrophobe, le calcul n'a pas pu être effectué pour ce substrat.

Polymère	Mn PEG	$\alpha$ PEG/ Au-NH <sub>2</sub>	$\alpha$ PEG/ Au	$\alpha$ PEG/ Au-CH <sub>3</sub>
	[g.mol <sup>-1</sup> ]	[°]	[°]	[°]
PEG	2041	25	29	51
COP D	1474	24	27	61
COP C	385	21	30	-
COP A	101	23	27	26

Tableau V. Valeurs calculées de l'angle  $\alpha$  correspondant à l'inclinaison des chaînes du bloc PEG en fonction de la chimie du substrat pour des copolymères PE-b-PEG de différentes compositions calculées à partir de l'intensité intégrée de la bande  $\nu_s$  (C-O-C) .

Adsorbés sur le substrat Au, les blocs PEG de différentes longueurs présentent un angle d'inclinaison similaire. Le bloc PE ne semble ainsi pas avoir une influence sur le bloc PEG qui possède une affinité avec le substrat, l'angle d'inclinaison des chaînes PEG dans le copolymère étant très proches de celui des chaînes de l'homopolymère PEG sur le même substrat.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

Ceci est confirmé par l'angle d'inclinaison des chaînes du bloc PEG par rapport au substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> pour des copolymères de différentes compositions. Ces angles sont très proches de ceux du bloc PEG et de l'homopolymère sur le substrat Au. Il est cependant important de noter que les blocs PEG adsorbés sur le substrat hydrophile sont moins inclinées sur le substrat Au-NH<sub>2</sub> que le sur le substrat Au, notamment en raison des énergies d'interactions très favorables entre le PEG et le substrat hydrophile et de la possibilité d'échanger des liaisons hydrogènes entre les groupements (-OH) terminaux et les groupements (-NH<sub>2</sub>) du substrat greffé.

Adsorbés sur le substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>, il a été démontré que les blocs PEG d'un copolymère riche en PEG se comporte comme l'homopolymère, en s'organisant sous forme de « pelotes statistiques » sur le substrat ( $\alpha=51^\circ$  pour le PEG et  $\alpha=61^\circ$  pour le COP D). Les angles d'inclinaison du PEG dans le cas de l'homopolymère et du COP D étant alors très proches de l'angle magique correspondant à une orientation isotrope des moments de transition. Bien que le bloc PEG soit majoritaire, les longs blocs PEG limitent leurs interactions avec le substrat hydrophobe en s'inclinant davantage, révélant un effet important de la chimie du substrat sur l'organisation du bloc PEG dans les copolymères. Lorsque le bloc PE est plus long que le bloc PEG comme dans le cas du COP D, les blocs PEG sont gênés et ne peuvent plus s'incliner pour être dans une conformation plus stable sur le substrat hydrophobe. En effet, les blocs PE plutôt parallèles à la surface et plus longs entraînent les blocs PEG plus courts à s'incliner parallèlement à la surface ( $\alpha=26^\circ$ ). Le bloc PE gêne le bloc PEG du fait de son affinité pour la surface apolaire. Si le bloc majoritaire du copolymère possède une affinité avec le substrat, il gouverne alors les interactions de l'autre bloc aux interfaces.

### III.4. Morphologie des films minces de copolymères PE-b-PEG

Les interactions polymère/substrat sont ainsi dépendantes de la chimie du substrat et de la longueur des chaînes polymères. D'autres interactions peuvent avoir lieu entre les chaînes de chaque bloc. Afin de confirmer l'organisation des copolymères PE-b-PEG adsorbés, des analyses de spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS sont complétées par des analyses AFM. Ces analyses permettent d'observer la morphologie de surface des films minces de copolymères PE-b-PEG déposés sur différents substrats et de mettre en évidence l'influence d'un bloc sur l'organisation de l'autre bloc.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

La Figure 25 présente les images AFM en mode contact ( $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) des films minces de copolymères PE-b-PEG de différentes compositions déposés sur le substrat non greffé Au, ainsi que sur les substrats greffés hydrophile Au-NH<sub>2</sub> et hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>. Les mêmes images de taille  $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$  sont présentées en Annexe IV.

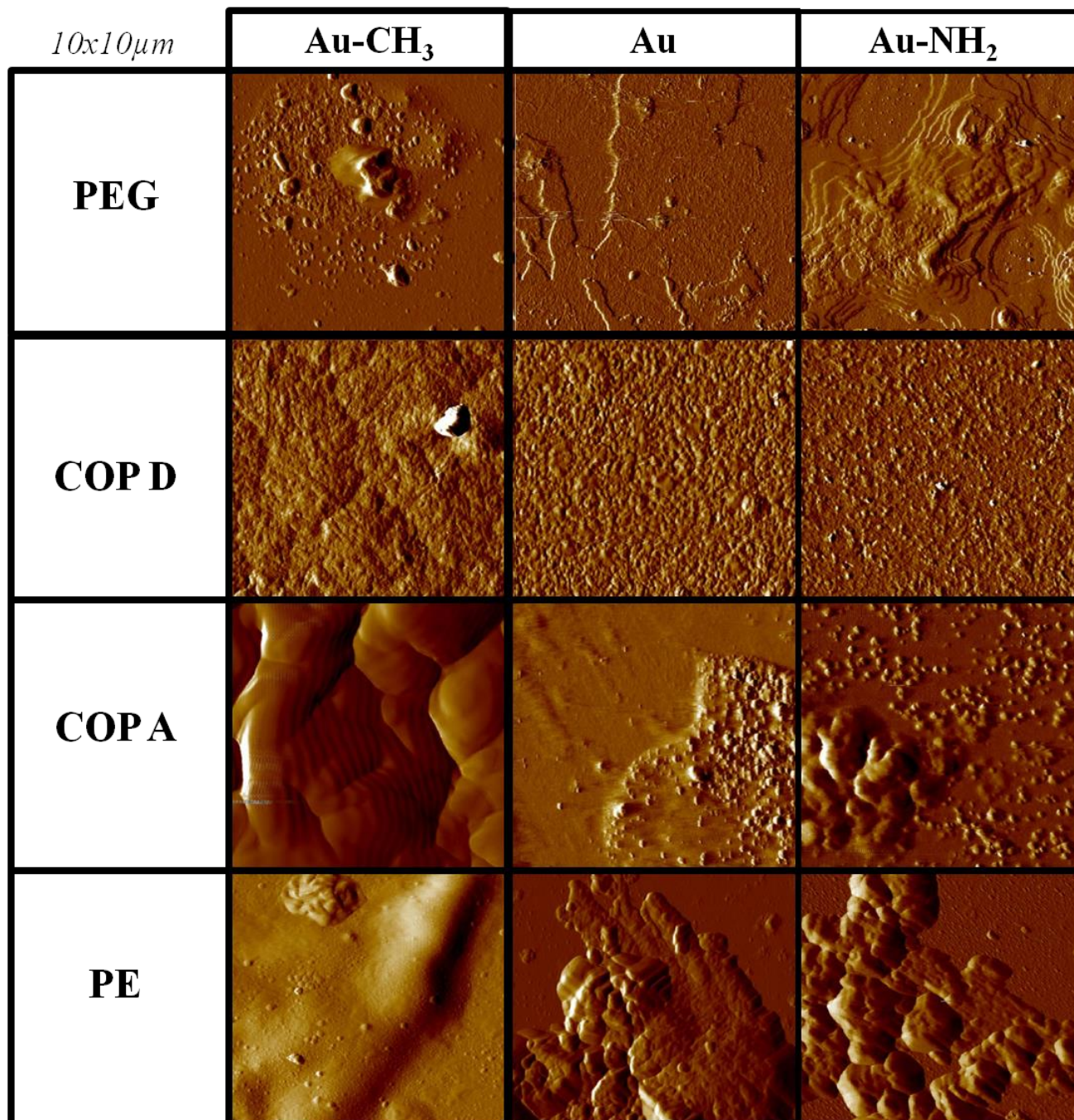


Fig.25 Images AFM (déflexion) en mode contact ( $10 \times 10\ \mu\text{m}$ ) de films minces d'homopolymères PE et PEG et de copolymères PE-b-PEG déposés sur des substrats modèles.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

Les images AFM confirment les résultats obtenus par spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS. De manière générale, la morphologie du film mince de COP D peut être interprétée à partir de l'observation de celle de l'homopolymère PEG en raison de la proportion importante de PEG dans le copolymère. En effet, le COP D recouvre totalement les substrats Au et Au-NH<sub>2</sub> en raison de l'importante proportion de PEG qui interagit avec la surface. Sur le substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>, le COP D recouvre davantage la surface que l'homopolymère PEG (démouillage de l'homopolymère PEG sur le substrat hydrophobe), montrant ainsi l'influence du bloc PE qui limite le démouillage. Bien que l'adsorption du bloc PEG sur un substrat induise une diminution de la cristallinité du copolymère (voir analyse PM-IRRAS §III.2), le PEG est cependant capable de cristalliser lorsqu'il est adsorbé sur un substrat hydrophile comme le substrat Au-NH<sub>2</sub>. L'effet du bloc PE est alors clairement visible lorsque le COP D est adsorbé sur le même substrat hydrophile: le PEG n'est plus capable de cristalliser.

Le COP A, riche en PE, présente une morphologie plus proche de celle de l'homopolymère PE formant des amas de chaînes globulaires en raison des répulsions à l'interface COP A/substrat hydrophile (Au, wafer Si et Au-NH<sub>2</sub>). Sur le substrat hydrophobe le copolymère recouvre la surface en raison de la proportion de PE plus importante qui possède une affinité avec la surface. Bien que le PE soit déposé sur un substrat hydrophobe (Au-CH<sub>3</sub>) il ne cristallise pas sur ce substrat (les stries apparentes sur l'image AFM COP A/Au-CH<sub>3</sub> sur la Figure 25 est uniquement attribuée à un artefact lors du balayage de la surface par la pointe AFM). C'est également le cas de l'homopolymère, les interactions PE/Au-CH<sub>3</sub> étant prédominantes la cristallisation du PE est gênée après adsorption du copolymère.

### III.5. Modèles d'adsorption des blocs PE et PEG des copolymères PE-b-PEG

La Figure 26 présente les modèles d'adsorption des blocs PE et PEG des copolymères PE-b-PEG sur les différents substrats étudiés. Ces modèles ont été élaborés à partir des informations obtenues sur l'orientation moléculaire des chaînes adsorbées par spectroscopie infrarouge PM-IRRAS ainsi que sur la morphologie des films PE-b-PEG adsorbés par AFM.



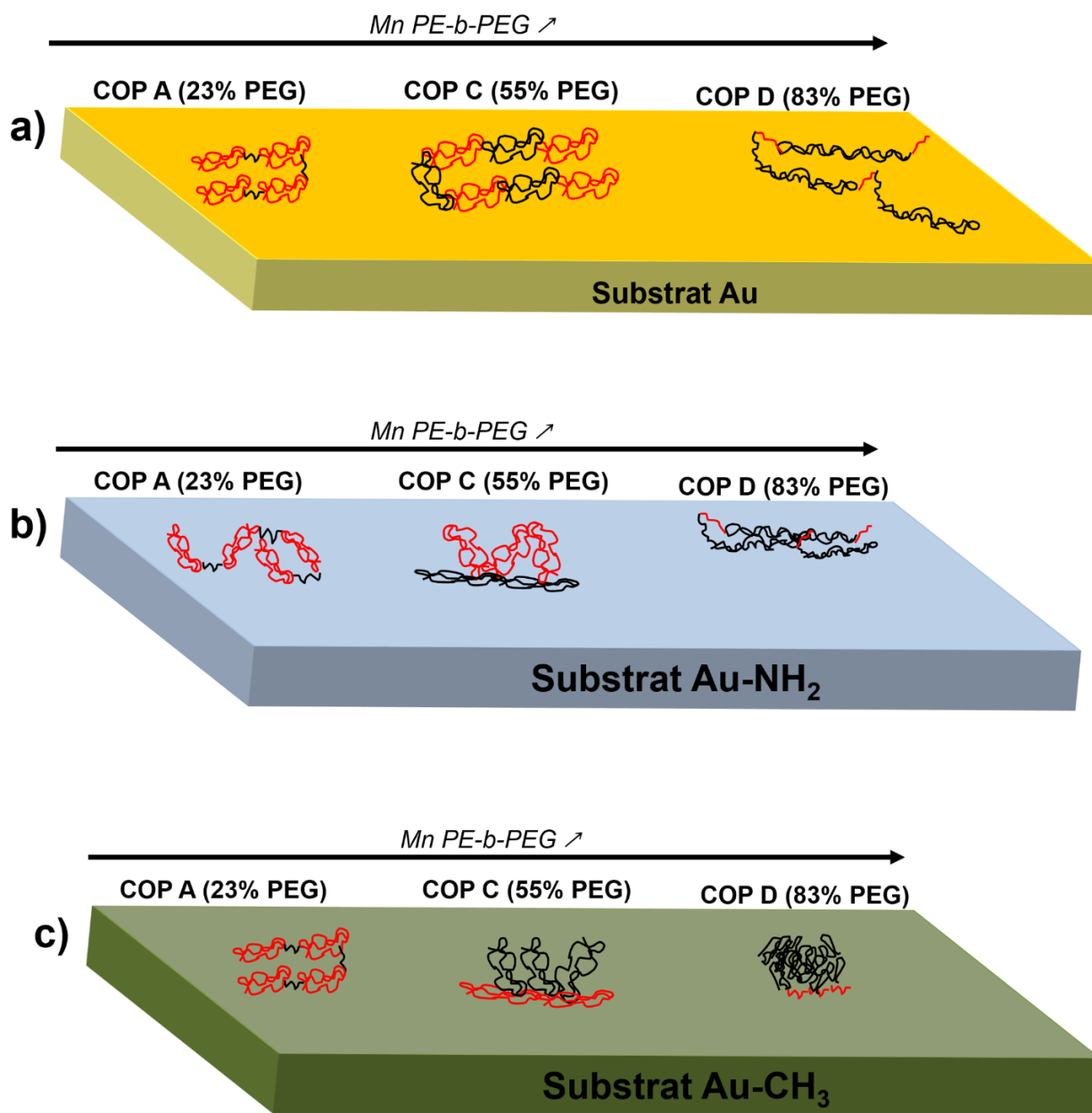


Fig.26 Modèles schématiques d'adsorption des blocs PEG (noir) et PE (rouge) des copolymères PE-b-PEG adsorbés sur les substrats a) Au, b) hydrophile Au-NH<sub>2</sub> et c) hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>.

Sur un substrat possédant une surface favorable au mouillage des chaînes PEG, ni la présence ni la longueur du bloc PE ne perturbent les interactions physiques mises en jeu entre le bloc PEG et le substrat. Ceci est mis en évidence sur la Figure 26.a et 26.b où les blocs PEG s'étalent sur le substrat Au et le substrat hydrophile Au-NH<sub>2</sub> et est vrai pour tous les copolymères PE-b-PEG étudiés. Cependant, les blocs PEG s'inclinent lorsque le substrat présente un caractère apolaire marqué comme le substrat hydrophobe Au-CH<sub>3</sub>

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

(voir Figure 26.c). Il est alors intéressant de remarquer que les blocs PEG dans le copolymère ne sont repoussés à l'interface d'adsorption avec la surface hydrophobe que si les blocs PEG sont assez longs. En effet, lorsque le COP A contenant 70% en masse de PEG est adsorbé sur le substrat hydrophobe, le bloc PE (3 fois plus long que le bloc PEG) limite l'inclinaison du bloc PEG.

Le COP C comportant des blocs de longueurs très proches révèle ainsi l'influence de la longueur des blocs PE et PEG sur l'orientation des chaînes adsorbées. Adsorbé sur un substrat chimiquement non greffé, les deux blocs s'adsorbent sur la surface. Lorsque la longueur de chaque bloc est quasi-identique, le bloc PE peut s'incliner sur le substrat hydrophile et le bloc PEG peut s'incliner sur le substrat hydrophobe sans être gêné par l'autre bloc.

La présence de chaque bloc joue un rôle important sur la capacité de l'autre bloc à s'organiser lorsque leurs longueurs de blocs ne sont pas identiques. Lorsque le copolymère amphiphile PE-b-PEG contenant un bloc majoritaire hydrophobe est adsorbé sur un substrat hydrophobe, les interactions entre ce bloc et le substrat prédominent sur les interactions entre les chaînes du même bloc. Lorsque ce même copolymère est adsorbé sur un substrat hydrophile, les énergies d'interactions mises en jeu au sein du bloc hydrophobe ne permettent pas de favoriser celles permettant aux chaînes de s'organiser.

### CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à l'étude de l'organisation des copolymères PE-b-PEG adsorbés aux interfaces solides. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus pour les homopolymères correspondants PE et PEG afin de mieux mettre en évidence l'influence d'un bloc sur l'organisation de l'autre. La spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS s'est révélée un outil adapté à l'étude de l'orientation préférentielle des chaînes du fait de la présence de bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des blocs PE et PEG. Parallèlement, l'étude de la morphologie des films minces de copolymères par AFM a permis de révéler les conditions favorables à la cristallisation des blocs adsorbés.

**Les analyses PM-IRRAS et particulièrement l'analyse des largeurs à mi-hauteur des bandes d'absorption et des angles d'inclinaison des chaînes par rapport au substrat ont permis de révéler que le bloc PEG s'adsorbe sur les substrats non greffés et que sa cristallinité à l'état adsorbé est moins importante qu'à l'état massique. Cette diminution**

de la cristallinité est caractérisée par une morphologie de surface présentant une désorganisation des structures cristallines du PEG en couche mince à l'état massif (effet de confinement). L'influence du bloc PE sur la capacité du bloc PEG à cristalliser observée à l'état massif est également mise en évidence aux interfaces solides. En effet, lorsque le PEG est adsorbé sur un substrat polaire qui est favorable à l'organisation des chaînes, des structures lamellaires très bien développées sont observées. Une faible proportion de PE dans le copolymère suffit à empêcher la cristallisation du bloc PEG en film mince.

L'adsorption des blocs dépend ainsi de la nature du substrat et des interactions spécifiques aux interfaces. Le bloc PE s'adsorbant préférentiellement avec des chaînes orientées parallèlement à la surface sur un substrat très hydrophobe pour lequel il possède une plus grande affinité. Dans ce cas, les interactions PE/substrat sont alors prédominantes.

Plusieurs paramètres gouvernent ainsi l'organisation des blocs PE et PEG aux interfaces solides comme :

- l'intensité des interactions entre le substrat et le polymère, liée à la nature et la chimie du substrat
- les interactions entre chaînes permettant notamment au polymère de cristalliser

Ces compétitions entre interactions sont à l'origine de la structuration des couches adsorbées. L'étude de ces mêmes couches adsorbées aux interfaces liquides peut conduire à des propriétés des films spécifiques et fait l'objet du chapitre suivant.

## CHAPITRE IV : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES SOLIDES

---

### REFERENCES

- [1] J. Saccani, "Réalisation de systèmes membranaires modèles et étude de leur organisation par microscopie à l'angle de Brewster, spectroscopie PM-IRRAS et dichroïsme circulaire vibrationnel », Thèse, Université de Bordeaux I, 2003.
- [2] T. Elzein, H. Awada, M. Nasser-Eddine, C. Delaite and M. Brogly, "A model of chain folding in Polycaprolactone-b-Polymethyl Methacrylate diblock copolymers", *Thin solid films*, 483, 2004, pp. 388-395.
- [3] M.S. Bradley, "A new approach to quantitative spectral conversion of PM-IRRAS: theory, experiments, and performance comparisons with conventional IRRAS", Thermo Fischer Scientific, Madison, USA, Application Note: 51368, 2008.
- [4] D.L. Allara and J.D. Swalen, « An infrared reflection spectroscopy study of oriented cadmium arachidate monolayer films on evaporated silver", *Journal of Physical Chemistry*, 86, 1982, pp.2700-2704.
- [5] R.G. Nuzzo, L.H. Dubois and D.L. Allara, « Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces. 1. Formation and structural characterization of a self-consistent series of polyfunctional organic monolayers", *Journal of the American Chemical Society*, 112, 1990, pp.558-569.
- [6] Pucic and T. Jurkin, "FTIR assessment of poly(ethylene oxide) irradiated in solid state, melt and aqueous solution", *Radiation Physics and Chemistry*, 81, 2012, pp.1426-1429.
- [7] D. Husken, "Hydrophilic segmented block copolymers based on poly(ethylene oxide)", Thèse de l'Université de Twente, 2006.
- [8] T. Yoshihara, H. Tadokoro and S. Murahashi, "Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation.IV. Polyethylene oxide and Polyethylened4 oxide", *The Journal of Chemical Physics*, 41, 1964, pp.2902-2911.
- [9] Y.L. Loo, R.A. Register and A.J. Ryan, "Polymer crystallization 25 nm spheres", *Phys Rev Lett*, 84, 2000, pp.4120-4123.
- [10] B. Vanroy, M. Wubbenhorst and S. Napolitano, "Crystallization of thin polymer layers confined between absorbing walls", *ACS Macromolecules Letters*, 2, 2013, pp.168-172.
- [11] K. Danolki-Veress, J.A. Forrest, M. Massa, A. Pratt and A. Williams, "Crystal Growth Rate in Ultrathin Films of Poly(ethyleneoxide)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39, 2001, pp.2615-2621.
- [12] M. Massa, K. Danolki-Veress and J.A. Forrest, "Crystallization kinetics and crystal morphology in thin poly(ethylene oxide) films", *Phys J.E.*, 11, 2003, pp.191-198.
- [13] H. Wang, J.K. Keum, A. Hiltner and E. Baer, "Confined Crystallization of PEO in Nanolayered Films Impacting Structure and Oxygen Permeability", *Macromolecules*, 42, 2009, pp.7055-7066.
- [14] F. Barroso-Bujans, F. Fernandez-Alonso, J.A. Pomposo, S. Cervený, A. Alegria and J. Colmenero, "Macromolecular Structure and Vibrational Dynamics of Confined Poly(ethylene oxide): from Subnanometre 2D-Intercalation into Graphite Oxide to Surface Adsorption onto Graphene Sheets ", *ACS Macro Letters*, 5, 2012, pp.550-554.
- [15] S. Hong, W.J. MacKnight, T.P. Russell and S.P. Gido, "Structural evolution of multilayered, crystalline-amorphous diblock copolymer thin films", *Macromolecules*, 34, 2001, pp.2876-2883.





***CHAPITRE V***

***PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-*b*-PEG AUX***

***INTERFACES LIQUIDES***



# CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

---

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>222</b>
<b>I. DETERMINATION DES TENSIONS INTERFACIALES .....</b>	<b>223</b>
<u>I.1. Interface liquide/air .....</u>	<u>223</u>
<i>I.1.1. Variation de la tension de surface en fonction du temps .....</i>	<i>223</i>
<i>I.1.2. Variation de la tension de surface en fonction de la concentration: détermination des concentrations micellaires critiques (CMC).....</i>	<i>226</i>
<i>I.1.3. Organisation des copolymères PE-b-PEG à l'interface liquide/air .....</i>	<i>232</i>
<u>I.2. Interface liquide/liquide .....</u>	<u>234</u>
<i>I.2.1. Variation de la tension interfaciale en fonction du temps.....</i>	<i>234</i>
<i>I.2.2. Variation de la tension interfaciale eau/hexane en fonction de la concentration : détermination des concentrations micellaires critiques .</i>	<i>239</i>
<i>I.2.3. Organisation des copolymères PE-b-PEG à l'interface liquide/liquide</i>	<i>241</i>
<b>II. ORGANISATION DES COPOLYMERES EN SOLUTION.....</b>	<b>242</b>
<u>II.1. Liquide polaire .....</u>	<u>242</u>
<i>II.1.1. Détermination de la taille des particules par DLS .....</i>	<i>242</i>
<i>II.1.2. Morphologie des micelles PE-b-PEG observée par AFM .....</i>	<i>245</i>
<u>II.2. Liquide apolaire .....</u>	<u>249</u>
<i>II.2.1. Détermination de la taille des particules par DLS .....</i>	<i>249</i>
<i>II.2.2. Morphologie des micelles PE-b-PEG observée par AFM .....</i>	<i>251</i>
<b>III. PROPRIETES VISCOELASTIQUES.....</b>	<b>253</b>
<u>III.1. Optimisation des conditions expérimentales .....</u>	<u>253</u>
<i>III.1.1. Référence : goutte d'eau .....</i>	<i>253</i>
<i>III.1.2. Choix de la fréquence .....</i>	<i>255</i>
<i>III.1.3. Choix de l'amplitude.....</i>	<i>257</i>
<u>III.2. Comparaison du COP D avec l'homopolymère PEG : influence du bloc PE sur la rhéologie interfaciale .....</u>	<u>258</u>
<u>III.3. Influence de la longueur des blocs sur la rhéologie interfaciale des copolymères PE-b-PEG .....</u>	<u>260</u>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>265</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>267</b>

### INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, l'organisation des films minces de copolymères PE-b-PEG adsorbés aux interfaces solides a été étudiée et a permis de mettre en évidence les paramètres clés qui gouvernent l'organisation. Les copolymères à blocs amphiphiles PE-b-PEG, de part leur qualité de surfactant, sont capables de s'adsorber aux interfaces entre deux liquides de polarité différente. Les interactions qui s'établissent entre les molécules des deux liquides donnent lieu à la formation d'une interface. Le travail apporté au système pour changer la forme d'une interface est appelée tension de surface (cas d'une interface liquide/air) ou tension interfaciale (cas d'une interface liquide/liquide). Dans le domaine cosmétique et pharmaceutique, la formation et la stabilité des mousses et émulsions dépendent directement de l'adsorption des tensioactifs aux interfaces et de leur aptitude à baisser la tension interfaciale d'un système. Une autre caractéristique des tensioactifs est la concentration micellaire critique (CMC), définie comme la concentration au-dessus de laquelle des structures organisées au sein du liquide (micelles) vont se former. La rhéologie interfaciale s'intéresse à la déformation d'interfaces liquide/liquide ou liquide/air. La présence de surfactants tels que les copolymères PE-b-PEG à l'interface modifie les propriétés de celle-ci en lui conférant un comportement viscoélastique. L'accès aux propriétés viscoélastiques permet alors d'accéder à des informations supplémentaires sur l'organisation des couches adsorbées de copolymère PE-b-PEG.

Dans ce chapitre les propriétés interfaciales d'une goutte d'eau contenant des copolymères PE-b-PEG seront étudiées aux interfaces eau/air et eau/hexane. La tension interfaciale et la concentration micellaire critique sont mesurées par la méthode la goutte pendante qui est basée sur l'analyse de la forme du profil d'une goutte formée au bout d'un capillaire. Des analyses de diffusion dynamique de la lumière (DLS) et de microscopie à force atomique (AFM) sont effectuées pour mettre en évidence la présence d'éventuels agrégats ou structures organisées des copolymères en solution. Les propriétés viscoélastiques des couches adsorbées de copolymère PE-b-PEG aux interfaces liquides sont mesurées par la méthode de la goutte oscillante. En préambule de ces essais, des mesures de modules viscoélastiques sur des gouttes d'eau immergée dans un liquide apolaire sont réalisées afin de déterminer les paramètres adéquats à la réalisation des essais. Différents paramètres sont étudiés tels que : longueur des blocs, concentration du copolymère et influence du temps.

### I. DETERMINATION DES TENSIONS INTERFACIALES

Les copolymères PE-b-PEG sont capables de s'adsorber aux interfaces liquides en raison de leurs propriétés tensioactives liées à leur qualité de surfactant. La mesure de la tension de surface (interface liquide/air) et interfaciale (interface liquide/liquide) de solutions de surfactants permet d'accéder à l'organisation des couches adsorbées. En effet, l'évolution de la tension de surface en fonction du temps ou de la concentration permet de révéler des phénomènes d'adsorption, d'orientation ou d'organisation des molécules tensioactives en solution.

#### I.1. Interface liquide/air

##### *I.1.1. Variation de la tension de surface en fonction du temps*

L'évolution de la tension de surface en fonction du temps de copolymères PE-b-PEG de différentes compositions et dissout dans l'eau pour une concentration de 10 mg/L est présentée sur la Figure 1. Ces résultats sont obtenus à partir de la méthode la goutte pendante. Des solutions eau/PEG ont également été étudiées par cette technique afin de mettre en évidence l'effet du bloc PE sur le bloc PEG.

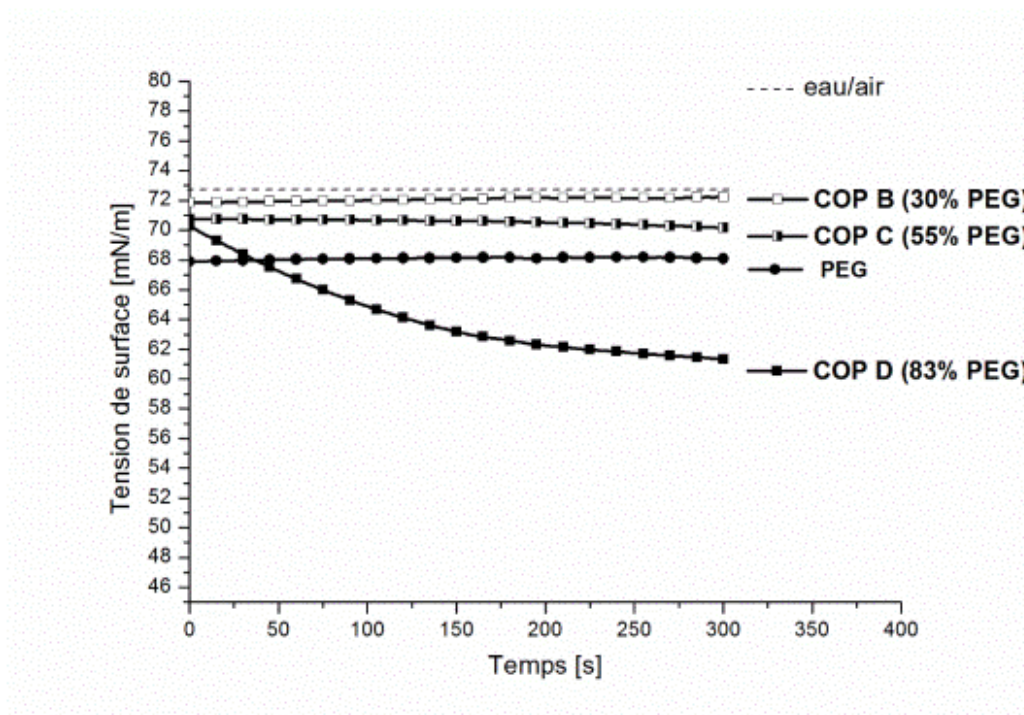


Fig.1 Variations de la tension de surface en fonction du temps des copolymères PE-b-PEG de différentes compositions et de l'homopolymère PEG, obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air (C=10 mg/L).

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

---

La tension de surface initiale des copolymères PE-b-PEG varie entre 68 et 72 mN/m, très proche de la valeur de la tension de surface de l'eau dans l'air (72,8 mN/m) <sup>[1-2]</sup>. En effet, lorsque la goutte est formée, les molécules tensioactives nécessitent un certain temps pour s'organiser en solution et s'adsorber aux interfaces, diminuant alors la tension de surface. Cependant, il est intéressant de noter que dans le cas du PEG dans l'eau, la tension de surface pour un temps très court est égale à 68 mN/m et reste stable en fonction du temps. Ces observations sont en accord avec les études de Gilanyi <sup>[3]</sup> qui étudia un PEG ( $M_n=2\ 000\text{ g.mol}^{-1}$ ) de masse proche de l'homopolymère utilisé, dont la tension de surface varie de 68 mN/m à 64 mN/m en fonction de la concentration. Le PEG se comporte alors comme un surfactant en abaissant la tension de surface.

La tension de surface du COP D contenant un bloc majoritaire de PEG (83% en masse) décroît de 70,5 mN/m à 62 mN/m pendant les 300 premières secondes puis tend vers une valeur asymptotique. Cette évolution de la tension de surface diffère significativement de celle de l'homopolymère PEG dans l'eau qui reste constante au cours du temps. La diminution de la tension interfaciale du COP D est expliquée par la diffusion des blocs PE et PEG vers l'interface eau/air. Les longs blocs PEG s'adsorbant aux interfaces permettent la diffusion des blocs PE vers l'interface. Les blocs PE cherchant à limiter leurs interactions avec les molécules d'eau.

La valeur constante de la tension de surface de l'homopolymère PEG peut alors être expliquée par une agglomération des chaînes entre elles. En effet, Maxfield <sup>[4]</sup> et Lee <sup>[5]</sup> ont démontré des phénomènes d'agglomération des chaînes PEG dans l'eau. Bien que les chaînes PEG soient totalement solubles dans l'eau, elles s'associent de façon désordonnée en « pelote » de façon à favoriser les interactions entre chaînes. Ces interactions entre chaînes limitent alors leur diffusion à l'interface, ce qui se traduit par une absence de diminution de la tension interfaciale.

Lorsque le copolymère PE-b-PEG contient un bloc PE plus long, c'est-à-dire qu'il possède un caractère plus hydrophobe, la tension de surface des COP B et C varie très peu dans le temps. En effet, la tension de surface du COP B (30% de PEG) varie de 72 à 73 mN/m et celle du COP C varie de 71 à 69 mN/m. Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer la tension de surface du COP B proche de celle de l'eau. La première hypothèse repose sur une mauvaise dissolution du COP B dans l'eau en raison du bloc PE majoritaire

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

insoluble dans l'eau. La deuxième hypothèse repose sur la formation d'agglomérats entre les blocs PE afin de limiter leurs interactions avec les molécules d'eau. Le court bloc PEG est ainsi empêché de diffuser à l'interface eau/air. D'autre part, bien que la tension de surface du COP C (55% PEG) semble rester constante, elle diminue très faiblement après 125 secondes. Les blocs PE s'associent probablement dans l'eau en raison des interactions hydrophobes, favorisées pour fuir les molécules d'eau. La diffusion des blocs PEG vers la surface est ainsi limitée.

Afin de valider les hypothèses émises et de mieux comprendre l'organisation des copolymères PE-b-PEG dans l'eau, des mesures de tension de surface ont été effectuées par la méthode de la goutte pendante pour une concentration plus élevée égale à 90 mg/L. Ces résultats sont présentés sur la Figure 2.

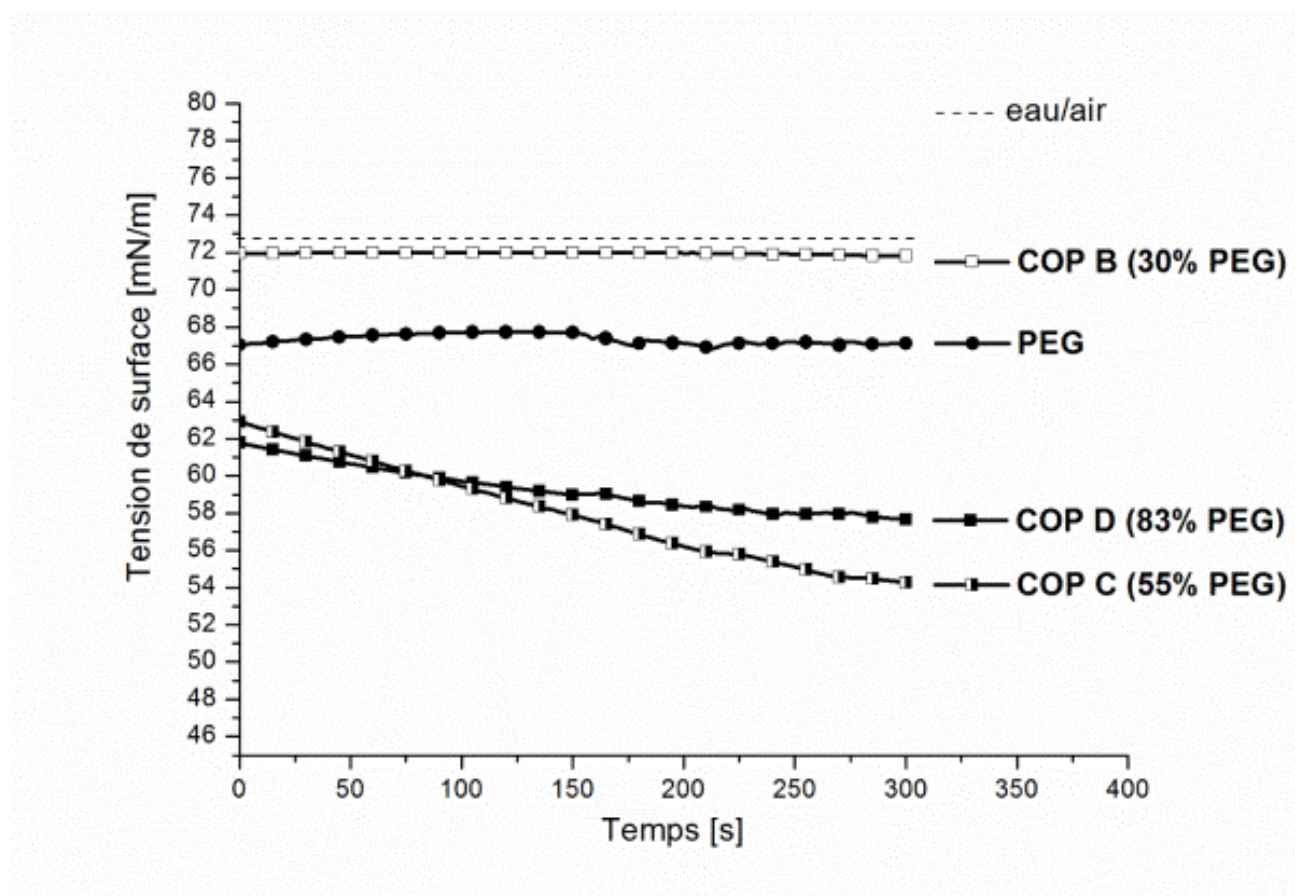


Fig.2 Variations de la tension de surface en fonction du temps des copolymères PE-b-PEG de différentes compositions et de l'homopolymère PEG, obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air (C=90 mg/L).



Lorsque la concentration en copolymère augmente (90mg/L), la tension de surface du COP B reste constante et identique à celle de l'eau. Cette évolution constante est alors caractéristique d'un copolymère très peu soluble dans l'eau et est appuyée par l'observation à l'œil nu d'un trouble de la solution. Le COP B ne sera ainsi pas étudié dans la suite de ce chapitre consacré à l'organisation des copolymères en solution. La formation d'agrégats en solution peut expliquer l'influence négligeable de la tension de surface du PEG. Maxfield et Lee <sup>[4-5]</sup> ont observé l'agrégation des chaînes PEG en solution. L'origine de ce phénomène est encore discutée et peut être attribuée au système PEG/eau. Bien que les chaînes PEG comportent des atomes d'oxygène, les groupements CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> présents dans les chaînes possèdent un caractère plutôt hydrophobe faisant adopter des conformations en « pelotes statistiques » des chaînes PEG dans l'eau. Les agrégats de PEG sont ainsi présents en solution et à l'interface eau/air.

L'augmentation de la concentration en copolymère induit une diminution de la tension de surface dès les premières secondes pour les COP C et D. La tension de surface à l'équilibre (300 secondes) est plus faible pour le COP C (55 mN/m) par rapport au COP D (58 mN/m). Dans le cas du COP C ayant des chaînes plus courtes par rapport au COP D, la diffusion vers la surface est plus facile car les chaînes plus courtes sont plus mobiles, expliquant alors la tension de surface à l'équilibre plus faible dans le cas du COP C.

La concentration semble ainsi jouer un rôle sur l'organisation à l'interface et nécessite ainsi l'étude de ce paramètre sur la variation de la tension de surface.

### *1.1.2. Variation de la tension de surface en fonction de la concentration: détermination des concentrations micellaires critiques (CMC)*

Les valeurs de tension de surface à l'interface eau/air des différents polymères étudiés pour chaque concentration correspondent à la valeur de la tension de surface à l'équilibre après 300 secondes. Au-delà de 300 secondes, la tension de surface est constante dans le temps.

Dans les copolymères PE-b-PEG étudiés, la longueur du bloc PEG augmente et la longueur du bloc PE reste constante lorsque la longueur du diblocs PE-b-PEG augmente. Afin de distinguer l'effet de la longueur des chaînes PEG sur la valeur de la concentration pour laquelle a lieu la saturation de surface, plusieurs PEG de différentes masses molaires

moyennes en nombre ont été étudiés par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air. Ces résultats sont présentés sur la Figure 3 ci-dessous.

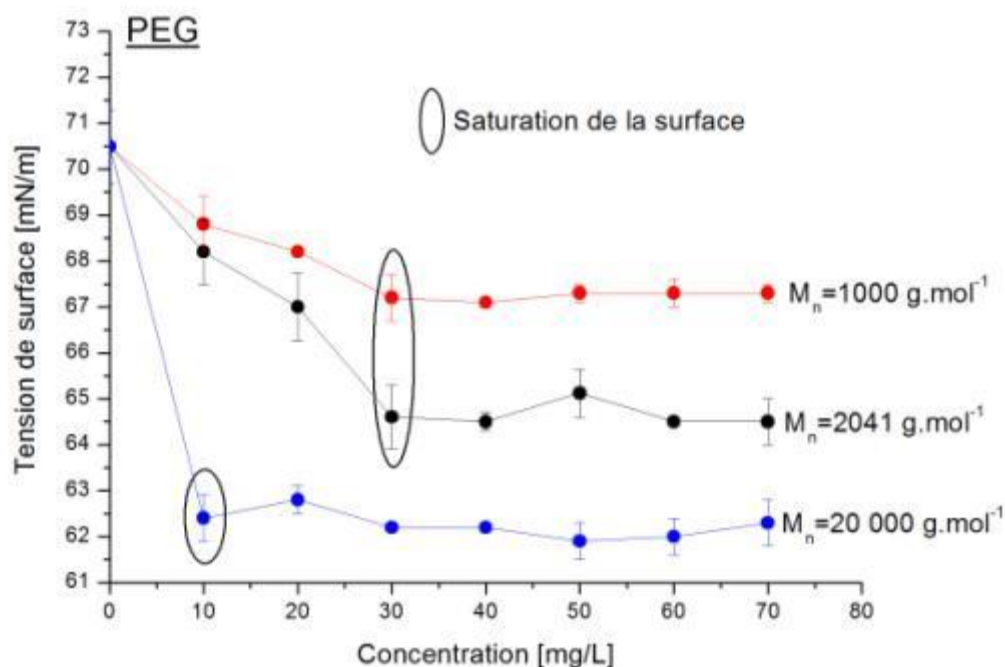


Fig.3 Variations de la tension de surface en fonction de la concentration pour des homopolymères PEG de différentes masses molaires moyennes en nombre  $M_n$ , obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air.

La tension de surface du PEG à l'interface eau/air diminue avec la concentration croissante et se stabilise au-delà d'une concentration critique. Cette concentration critique ne correspond pas à une concentration micellaire critique car le PEG n'est pas amphiphile. Cette concentration critique correspond alors à la saturation de la surface en chaînes PEG. La saturation de la surface (correspondant à la concentration pour laquelle la tension de surface du PEG devient constante) est observée pour des chaînes de longueur  $M_n=20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  à 10 mg/L, pour  $M_n=2041 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_n=1000 \text{ g.mol}^{-1}$  à 30 mg/L. La surface se sature pour des concentrations plus faibles lorsque les chaînes PEG sont très longues. Pour des longueurs de chaînes plus courtes la saturation de la surface est obtenue pour des concentrations plus élevées et la tension de surface à l'équilibre correspondante est également plus élevée. Ces résultats sont en accord avec les études de Gilanyi <sup>[3]</sup> qui mesura des tensions de surface à l'interface eau/air comprises entre 69 mN/m et 62 mN/m pour un PEG de masse  $M_n=20\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ , entre 68 mN/m et 64,5 mN/m pour un PEG de masse  $M_n=2000 \text{ g.mol}^{-1}$  et entre 71 mN/m et 64,8 mN/m pour un PEG de masse  $M_n=1000 \text{ g.mol}^{-1}$ .

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

La saturation de surface ayant lieu également pour des concentrations moins élevées pour les PEG de masses molaires moyennes en nombre plus grandes <sup>[3]</sup>. Ainsi, la longueur des chaînes PEG joue un rôle à la fois sur la concentration à laquelle la surface est saturée et sur la valeur de la tension de surface saturée. Ces informations permettront de discuter l'effet de la composition des copolymères sur la valeur de la concentration micellaire critique.

L'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration en COP D (83% en PEG) dans l'eau est présentée sur la Figure 4. Dans le cas du COP D contenant un bloc majoritaire PEG, deux zones notées « Régime I » et « Régime II » sont distinguées. Le premier régime correspond à une diminution de la tension de surface pour des concentrations inférieures à 30 mg/L de COP D dans l'eau. Le second régime correspond à une stabilisation de la tension de surface entre 30 mg/L et 100 mg/L.

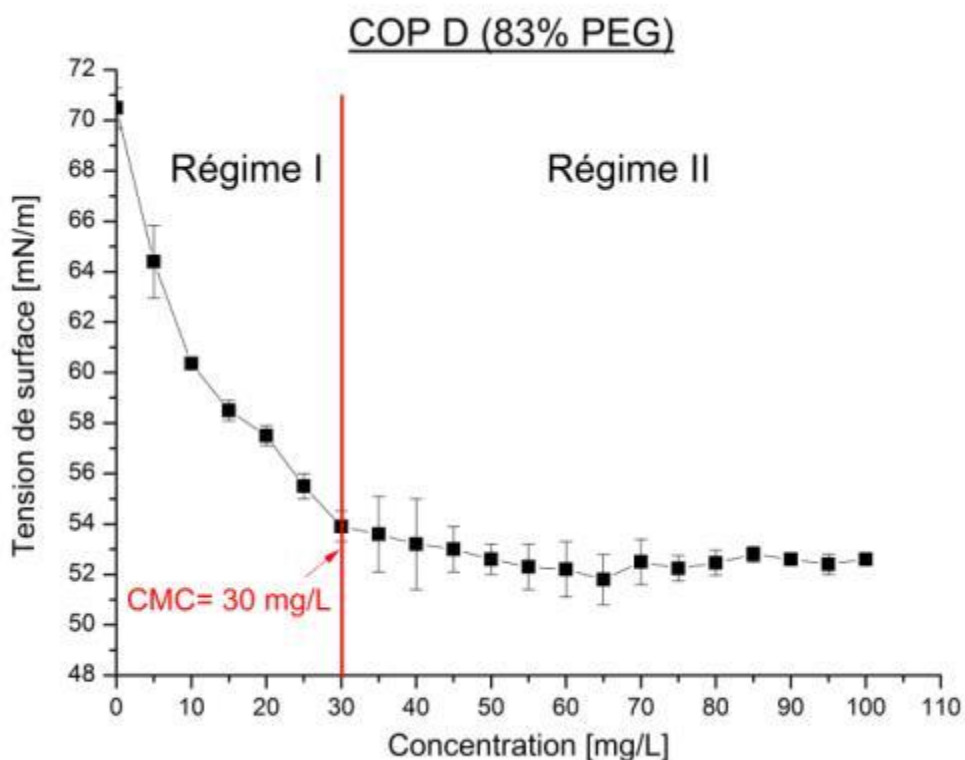


Fig.4 Variation de la tension de surface en fonction de la concentration du COP D obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air.

La diminution de la tension de surface lors du « Régime 1 » jusqu'à 54 mN/m pour une concentration de 30 mg/L est caractéristique de la diffusion du copolymère vers l'interface eau/air. Lorsque la concentration en COP D dans l'eau augmente, le nombre de

molécules tensioactives présentes à l'interface augmente. A partir d'une concentration égale à 30 mg/L, la tension de surface se stabilise, indiquant que l'interface eau/air est saturée en molécules amphiphiles PE-b-PEG. La valeur de la saturation de la surface du COP D est très proche de celle du PEG de masse  $M_n=2041 \text{ g.mol}^{-1}$  (voir Figure 3) ; notamment en raison du bloc PEG majoritaire dans le copolymère. Les molécules de COP D qui ne sont pas adsorbées à l'interface forment alors en solution des associations thermodynamiquement plus stables appelées « micelles ». Cette concentration est appelée concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de 30 mg/L la formation de micelles de PE-b-PEG dans l'eau apparaît. Ces micelles comporteraient alors un cœur hydrophobe composé des blocs PE et une couronne hydrophile composée des blocs PEG.

Afin d'appuyer cette hypothèse et de mettre en évidence l'effet du bloc PE sur l'organisation du COP D (bloc PEG  $M_n=1474 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans l'eau et particulièrement à l'interface eau/air, l'évolution de la tension de surface du COP D en fonction de la concentration est comparée à celle de l'homopolymère PEG ( $M_n=2041 \text{ g.mol}^{-1}$ ) dans l'eau (voir Figure 5).

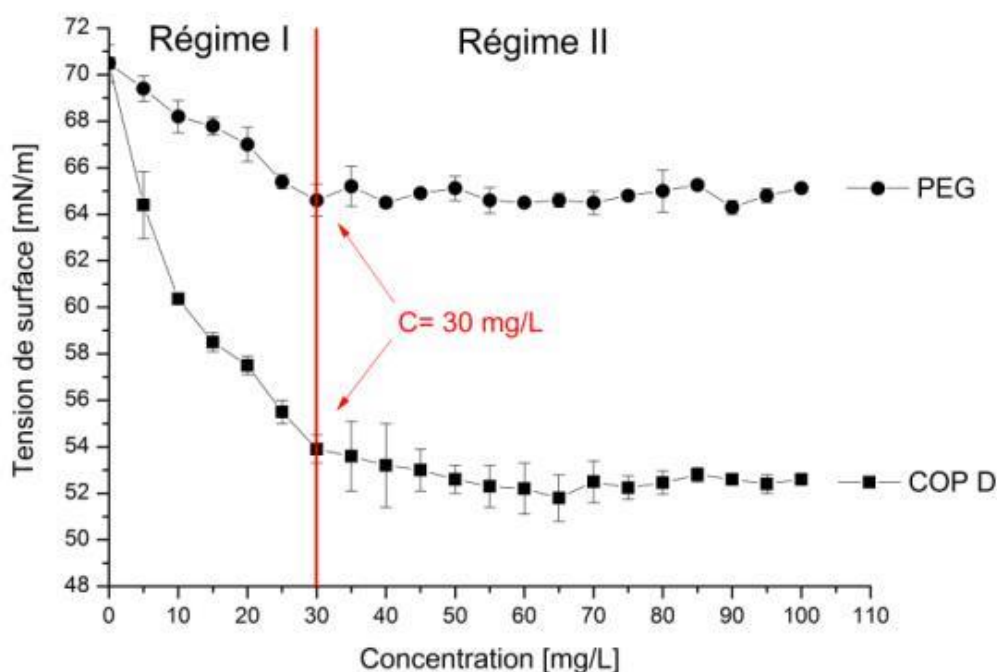


Fig.5 Variations de la tension de surface en fonction de la concentration du COP D (83% PEG) et du PEG obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air.

L'évolution de la tension de surface du PEG en fonction de la concentration dans l'eau présente deux « régimes » similaires à la courbe du COP D. Ainsi, la tension de surface du PEG diminue jusqu'à 65 mN/m pour une concentration de 30 mg/L puis se stabilise. La différence des valeurs de tension de surface stabilisées pour des concentrations supérieures à 30 mg/L entre le COP D et le PEG s'explique par la formation d'agrégats de PEG en solution. En effet, les chaînes PEG migrant à l'interface eau/air ne sont peut-être pas des chaînes étirées mais des chaînes en « pelotes ». L'homopolymère PEG ne peut pas former de micelles organisées car il n'est pas amphiphile mais peut former des agrégats désordonnés dès les plus faibles concentrations. La concentration à partir de laquelle la tension de surface du PEG dans l'eau se stabilise correspond à la saturation de la surface en PEG. Le COP D étant très riche en PEG, la saturation de la surface en molécules amphiphiles ne semble pas limitée par le bloc PE. Cependant, le bloc PE a une influence sur l'organisation des chaînes en solution et particulièrement à l'interface eau/air puisque les tensions de surface sont différentes entre le PEG et le COP D.

Sachant que la concentration caractéristique de 30 mg/L correspond à la saturation de la surface en PEG et que cette concentration critique est également présente pour le COP D, deux hypothèses peuvent être formulées sur l'organisation des copolymères en solution au-delà de 30 mg/L. La première hypothèse repose sur la formation de micelles très bien formées, régulières et structurées comportant un cœur hydrophobe (blocs PE) et une couronne hydrophile (blocs PEG). La deuxième hypothèse repose sur l'agglomération des longs blocs PEG formant un cœur hydrophile et une couronne hydrophobe composée des courts blocs PE. L'étude de la morphologie des solutions COP/eau pour chaque concentration pourra permettre de discuter ces deux hypothèses ultérieurement.

L'influence de la composition des copolymères PE-b-PEG sur l'organisation à l'interface eau/air est étudiée grâce au COP C possédant 55% en masse de PEG. Ce copolymère possède ainsi un caractère plus hydrophobe que le COP D car son bloc PEG est plus court, pour un bloc PE de longueur identique. L'évolution de la tension de surface du COP C dans l'eau a été déterminée par la méthode de la goutte pendante et est présentée sur la Figure 6. La courbe de l'évolution de la tension de surface en fonction de la concentration présente trois régimes distincts, au contraire du COP D pour lequel seuls deux régimes étaient observés.

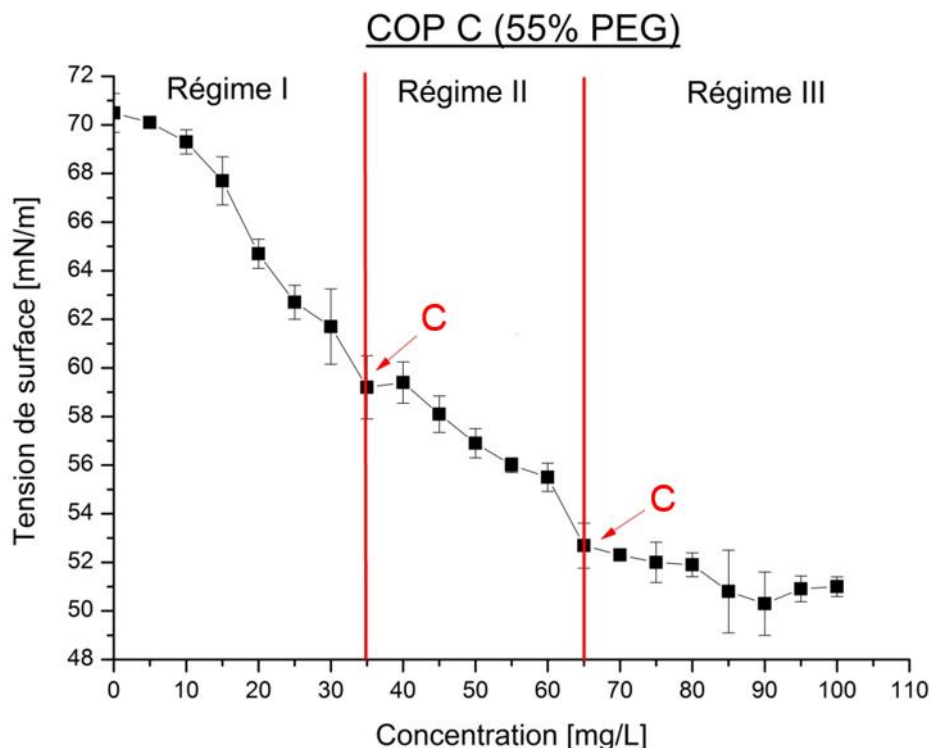


Fig.6 Variations de la tension de surface en fonction de la concentration du COP C obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air.

Le premier régime noté « Régime I » correspond à une diminution de la tension de surface de 70,5 mN/m (eau) à 59 mN/m (35 mg/L). Lors du second régime, la tension de surface reste constante entre des concentrations entre 35 mg/L à 40 mg/L, puis diminue plus faiblement que dans le premier régime atteignant alors une tension de surface de 53 mN/m. Lors du troisième régime, la tension de surface tend à se stabiliser à une valeur moyenne de 51,5 mN/m. Deux variations peu marquées mais expérimentalement significatives et reproductibles sont observées lors du passage du « Régime I » au « Régime II » et lors du passage du « Régime II » au « Régime III ». L'allure générale de la courbe présentée sur la Figure 6 ne permet pas de distinguer clairement la concentration à laquelle la surface se sature en molécules tensioactives. Deux valeurs de concentrations peuvent alors correspondre à la saturation de la surface: 35 mg/L et 65 mg/L.

La transition du « Régime I » au « Régime II » pourrait correspondre à la saturation de la surface, notamment en raison de celle observée pour une solution aqueuse de PEG ou de COP D apparaissant autour de 30 mg/L. Une stabilisation de la surface à 35 mg/L pour le COP C pourrait alors correspondre. Deux hypothèses peuvent alors expliquer le décalage de la

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

saturation de la surface du COP C par rapport au COP D ( $C=30$  mg/L). La première repose sur les blocs PEG ( $M_n=385$  g.mol<sup>-1</sup>) plus courts dans le COP C décalant la saturation de la surface vers les plus concentrations plus élevées. La deuxième repose sur une compétition d'interactions plus importante des blocs qui s'associent en solution. Le saut observé du « Régime II » au « Régime III » pourrait alors indiquer une réorganisation des couches adsorbées à l'interface eau/air. Baquerizo <sup>[6]</sup> étudia deux surfactants, l'un plus hydrophile et l'autre plutôt hydrophobe et mit en évidence des variations importantes de la tension de surface après la CMC, caractéristiques de la présence d'agrégats à l'interface ou de phénomènes de séparation de phase.

La transition du « Régime II » au « Régime III », même si elle est peu marquée, pourrait également correspondre à la saturation de la surface en COP C. La plus faible solubilité du COP C dans l'eau, qui est un copolymère plus « hydrophobe » que le COP D, peut expliquer l'allure de la courbe. En effet, la surface peut être à la fois saturée par des chaînes libres et par des agrégats non solubilisés. L'étude de la morphologie des solutions COP C/eau pour chaque concentration pourra permettre d'obtenir des informations plus précises sur l'organisation de ce copolymère dans l'eau.

### *1.1.3. Organisation des copolymères PE-b-PEG à l'interface liquide/air*

La concentration micellaire critique ainsi que les valeurs des tensions de surface ont fourni des informations intéressantes sur l'organisation des copolymères PE-b-PEG en solution et particulièrement à l'interface eau/air grâce à la méthode la goutte pendante. Ces résultats sont résumés dans le Tableau I ci-dessous. Les valeurs de tension de surface (IFT) du Tableau I correspondent aux valeurs stabilisées après 300 secondes.

Interface eau/air				
Polymère	Bloc PEG	IFT (C<CMC) (10 mg/L)	IFT (C>CMC) (90 mg/L)	CMC
	[% m]	[mN/m]		[mg/L]
<b>PEG</b>	100	69	69	-
<b>COP D</b>	83	61	58	31
<b>COP C</b>	55	69	55	35 ? 65 ?
<b>COP B</b>	30	73	72	-

Tableau I. Tension de surface (IFT) et concentration micellaire critique (CMC) des copolymères PE-b-PEG et de l'homopolymère PEG déterminées par mesure de goutte pendante à l'interface eau/air.



A partir de ces résultats, des modèles d'adsorption des copolymères amphiphiles PE-b-PEG à l'interface eau/air ont pu être élaborés et sont présentés sur la Figure 7. Les blocs PEG y sont représentés en noir et les blocs PE en rouge.

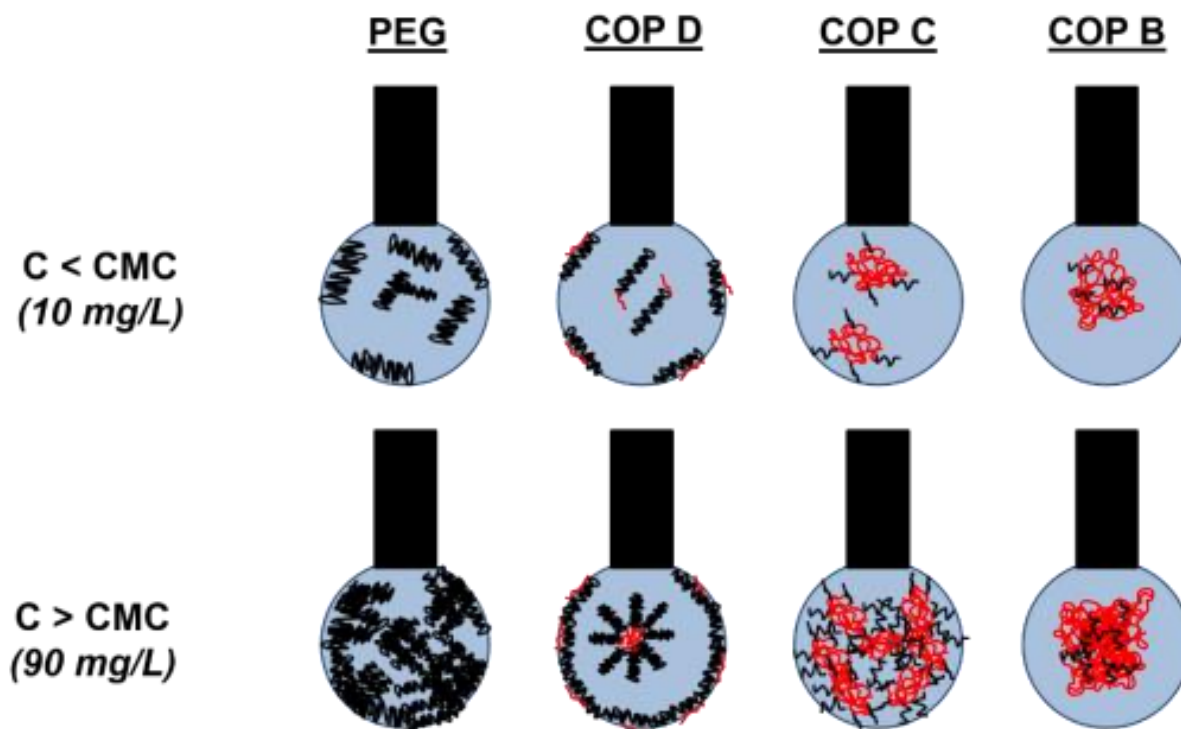


Fig.7 Représentation schématique des couches adsorbées de copolymères PE-b-PEG et de l'homopolymère PEG à l'interface eau/air (bloc PEG noir et bloc PE rouge).

Bien que le PEG soit soluble dans l'eau, les chaînes PEG s'associent dans l'eau de façon désordonnée après solubilisation, favorisant les interactions entre chaînes, Maxfield <sup>[4]</sup> et Lee <sup>[5]</sup> parlant d'agrégation du PEG dans l'eau. En solution le PEG forme des agrégats qui diffusent aux interfaces lorsque la concentration augmente, expliquant la tension de surface du PEG (69 mN/m) qui reste très proche de la tension de surface de l'eau (72 mN/m). Des agrégats très peu solubles sont observés dans le cas du COP B. Cette mauvaise solubilité dans l'eau est expliquée par les longs blocs PE hydrophobes dont les paramètres de solubilité sont très éloignés de ceux de l'eau (voir Chapitre II, §III.2). L'effet du bloc PE est mis en évidence par l'étude du COP D contenant un bloc majoritaire PEG. Le bloc PE confère des propriétés amphiphiles au copolymère caractérisées par l'apparition de micelles pour une concentration supérieure à 30 mg/L. Les blocs PE s'associent probablement au cœur des micelles pour fuir les molécules d'eau, le bloc PEG forme la couronne en raison de sa polarité. Ce copolymère



possède des tensions de surface plus basses que le COP C pour de faibles concentrations, en raison du long bloc PEG. En effet, une proportion plus élevée de séquences hydrophiles dans le copolymère tend à abaisser la tension de surface des surfactants <sup>[7]</sup>. L'interface eau/air de la solution aqueuse de COP C (longueurs des blocs quasi identiques) est gouvernée par la diffusion du bloc PEG vers l'interface d'une part et l'association des blocs PE en solution qui limitent leurs interactions avec les molécules d'eau. Cependant la concentration micellaire critique reste difficile à déterminer et nécessite une étude complémentaire de l'organisation de ce copolymère.

### I.2. Interface liquide/liquide

#### *I.2.1. Variation de la tension interfaciale en fonction du temps*

L'organisation des copolymères amphiphiles PE-b-PEG a été étudiée à l'interface eau/air et a permis de mettre en évidence l'influence de la longueur des blocs sur leur aptitude à s'associer en solution ou à diffuser vers l'interface. La méthode de la goutte pendante a également été appliquée à un système liquide/liquide afin de mieux comprendre comment les blocs hydrophobes (PE) et hydrophiles (PEG) s'organisent à une interface eau/hexane. L'hexane a été choisi comme liquide apolaire car il représente un liquide non miscible avec l'eau qui est fréquemment utilisé dans l'étude de surfactants aux interfaces liquides/liquides <sup>[10-12]</sup>. Pour cela, une goutte de solution aqueuse contenant l'homopolymère PEG et une goutte de solution aqueuse contenant des copolymères PE-b-PEG sont formées dans une cuve remplie d'hexane. Les concentrations choisies dans cette partie sont égales à 10 mg/L et 90 mg/L car ces concentrations se situent de part et d'autre de la concentration micellaire critique des copolymères PE-b-PEG mesurée à l'interface eau/air. Le premier copolymère étudié est le COP D, le copolymère riche en PEG.

L'évolution de la tension interfaciale du COP D à l'interface eau/hexane en fonction du temps pour des concentrations égales à 10 mg/L et 90 mg/L est présentée sur la Figure 8 et sont comparées à l'évolution de la tension de surface du même copolymère à l'interface eau/air.

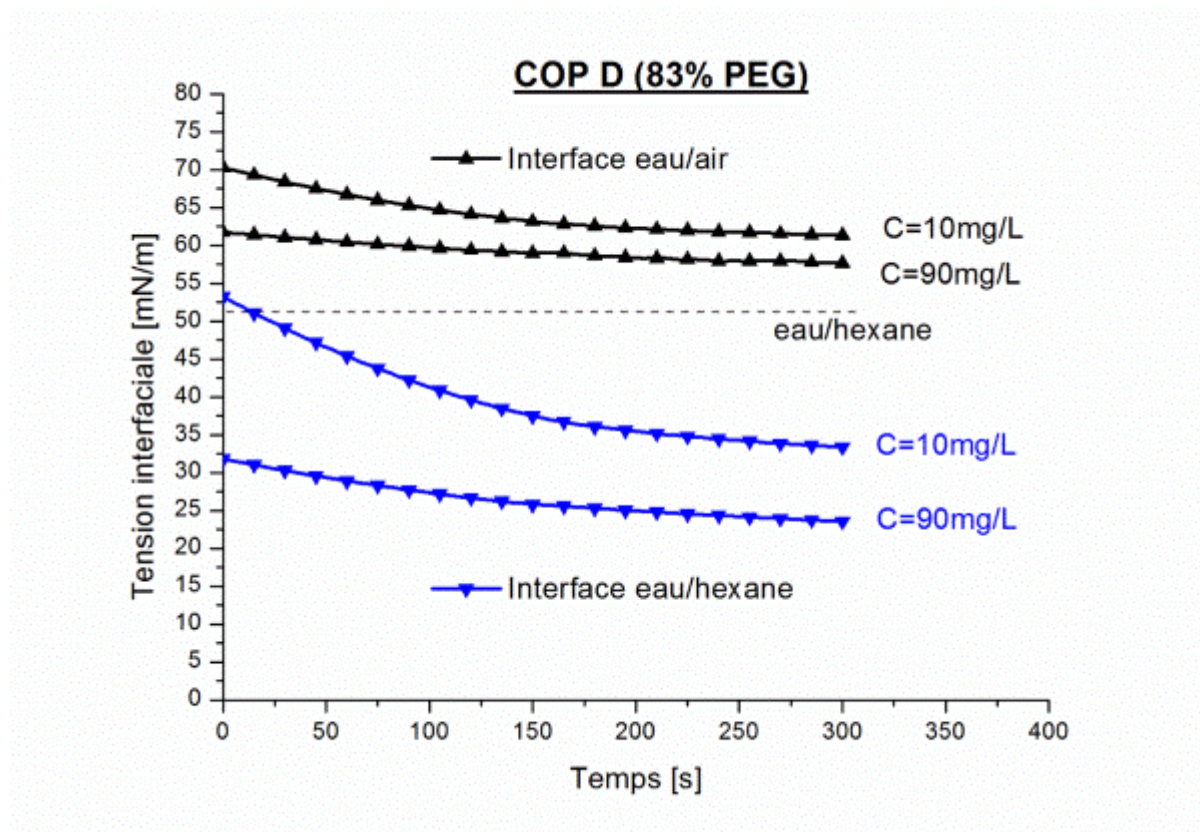


Fig.8 Variations de la tension interfaciale en fonction du temps du COP D pour une concentration de 10 mg/L et 90 mg/L obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air et eau/hexane.

La tension interfaciale (eau/hexane) de la solution à 10 mg/L du COP D diminue significativement de 51 mN/m à 40 mN/m pendant les 150 premières secondes. La valeur de la tension interfaciale initiale ( $t=0s$ ) égale à 51 mN/m de la goutte à l'interface eau/air correspond à la valeur de la tension de surface d'une goutte d'eau (sans tensioactif) immergée dans l'hexane <sup>[8-9][11]</sup>. La valeur de la tension interfaciale se stabilise après 300 secondes à une valeur égale à 35 mN/m. La diminution de la tension interfaciale de la solution de COP D pour une concentration égale à 10 mg/L est ainsi plus importante à l'interface eau/hexane qu'à l'interface eau/air (voir Figure 8). Cette diminution plus importante traduit un plus grand nombre de molécules diffusant vers l'interface eau/hexane que pour l'interface eau/air et également une meilleure organisation des copolymères à l'interface. Lorsque la concentration augmente (90 mg/L), la tension interfaciale à l'interface eau/hexane varie faiblement en fonction du temps. La surface semble ainsi également rapidement saturée à l'interface eau/hexane pour cette concentration supérieure à la CMC.

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

Les valeurs de la tension interfaciale des solutions de COP D pour différentes concentrations sont en accord avec la littérature. Ramirez <sup>[11]</sup> a mesuré par la méthode la goutte pendante la tension interfaciale de solutions d'un triblocs PPO-PEO-PPO contenant 40% en masse de PEO dans l'hexane. Pour ce triblocs, la tension interfaciale varie de 50 mN à 10-15 mN/m lorsque la concentration augmente ( $CMC=10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$  pour  $\gamma=35 \text{ mN/m}$ ). La diminution rapide et importante de la tension interfaciale est alors due à l'activité des molécules amphiphiles à l'interface. Bien que le COP D possède un caractère assez hydrophile, les interactions entre les blocs PE et le liquide apolaire semblent beaucoup plus importantes qu'entre les blocs PE avec l'air. Ceci permet la diffusion des molécules amphiphiles vers l'interface.

La nature de l'interface et des blocs jouent ainsi un rôle prépondérant dans l'activité des molécules amphiphiles en surface. Afin de mettre en évidence l'effet de la longueur des blocs sur la diffusion des molécules, les valeurs de la tension interfaciale du COP C (55% en masse PEG) sont présentées sur la Figure 9.

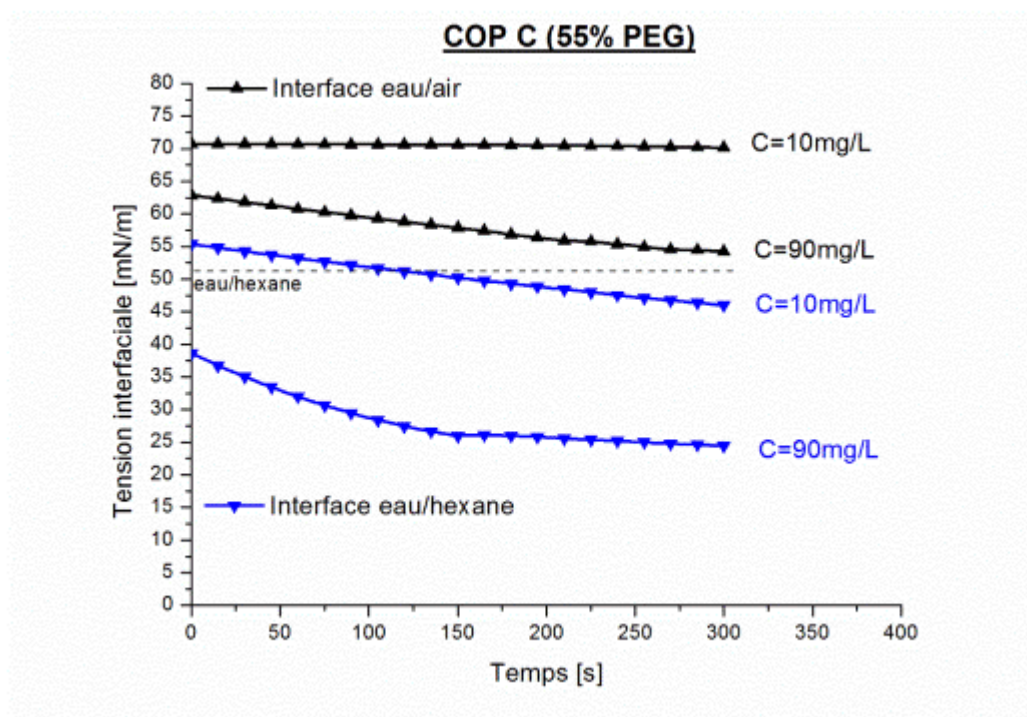


Fig.9 Variations de la tension interfaciale en fonction du temps du COP C pour une concentration de 10 mg/L et 90 mg/L obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air et eau/hexane.

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

A l'interface eau/air, la tension interfaciale du COP C est stable au cours du temps pour une concentration de 10 mg/L. A l'inverse, la tension interfaciale du COP C à l'interface eau/hexane diminue progressivement de 55 mN/m à 47 mN/m. Cette diminution de la tension interfaciale dans le cas du COP C confirme l'hypothèse d'interactions plus fortes entre le bloc PE et l'hexane. En effet, les interactions entre les blocs PEG et les molécules d'eau sont moins importantes en raison du bloc PEG plus court dans le COP C. Les molécules amphiphiles sont alors capables de diffuser à l'interface eau/hexane. Lorsque la concentration est plus élevée ( $C=90$  mg/L) la tension interfaciale du système eau/hexane diminue beaucoup plus rapidement qu'à l'interface eau/air, confirmant l'hypothèse d'interactions bloc PE/hexane plus importantes.

La Figure 10 présente l'évolution de la tension interfaciale des solutions de polymère concentrées à 10 mg/L à l'interface eau/hexane et à l'interface eau/air.

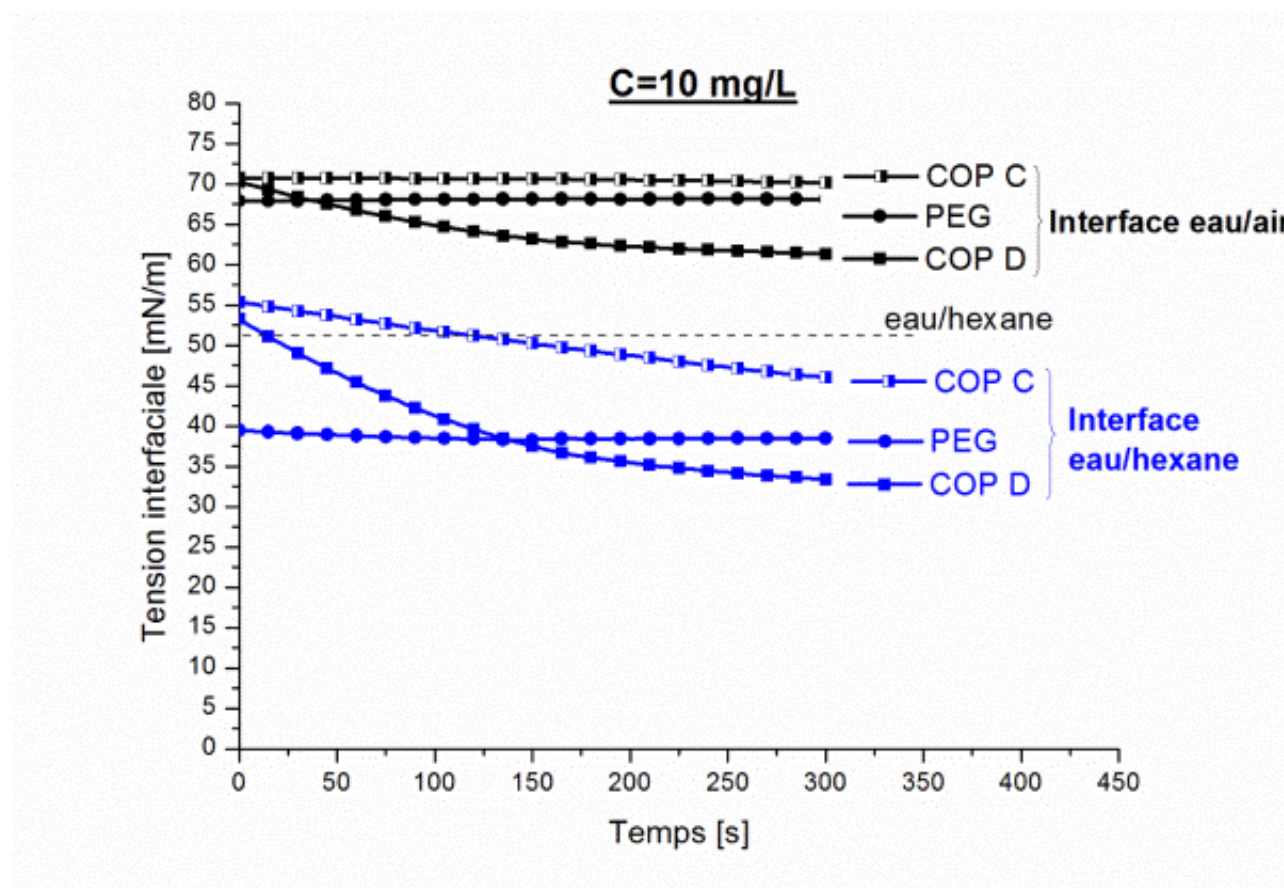


Fig.10 Variations de la tension interfaciale en fonction du temps du COP C, COP D et du PEG pour une concentration de 10 mg/L obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air et eau/hexane.



## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

Le PEG suit la même tendance à l'interface eau/hexane qu'à l'interface eau/air. La tension interfaciale varie très peu et correspond à celle de l'eau. Cependant, la valeur de 40 mN/m obtenue pour le PEG est très inférieure à celle d'une goutte d'eau immergée dans l'hexane (51 mN/m). Ceci peut être expliqué par la structure des chaînes PEG. Bien que les atomes d'oxygène possèdent un caractère polaire, les chaînes PEG comportent également des groupements  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  plutôt hydrophobes. Il est ainsi possible que les interactions entre les séquences hydrocarbonées des chaînes PEG et l'hexane favorisent la présence du PEG à l'interface, diminuant ainsi la tension interfaciale.

L'effet de la longueur du bloc PEG est visible sur la Figure 10 pour une concentration faible (10 mg/L). La tension de surface du COP C diminue à l'interface eau/hexane contrairement au cas du système eau/air. Des longueurs plus courtes des blocs PEG favorisent la diffusion des blocs PE vers l'interface eau/hexane.

La Figure 11 présente l'évolution de la tension interfaciale des solutions de polymère concentrées à 90 mg/L à l'interface eau/hexane et à l'interface eau/air.

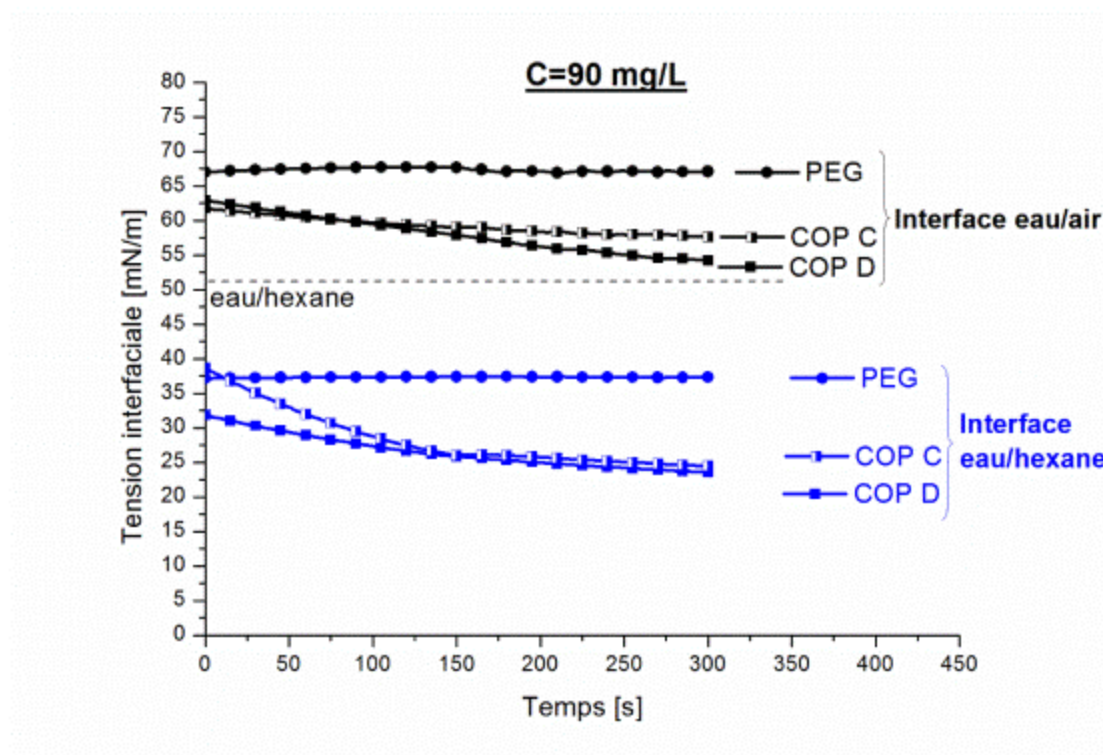


Fig.11 Variations de la tension interfaciale en fonction du temps du COP C, COP D et du PEG pour une concentration de 90 mg/L obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air et eau/hexane.

Lorsque la concentration augmente, les tensions interfaciales des COP C et D sont plus faibles et caractéristiques d'une diffusion des molécules à la surface. Après 300 secondes, les tensions interfaciales des COP C et D sont presque identiques, indiquant l'adsorption des deux blocs PE et PEG à l'interface eau/hexane pour les deux copolymères.

### *1.2.2. Variation de la tension interfaciale eau/hexane en fonction de la concentration : détermination des concentrations micellaires critiques*

L'organisation en solution des copolymères PE-b-PEG est étudiée par la méthode la goutte pendante pour des concentrations allant de 10 mg/L à 100 mg/L. L'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration d'une goutte COP D/eau à l'interface eau/hexane est donnée sur la Figure 12.

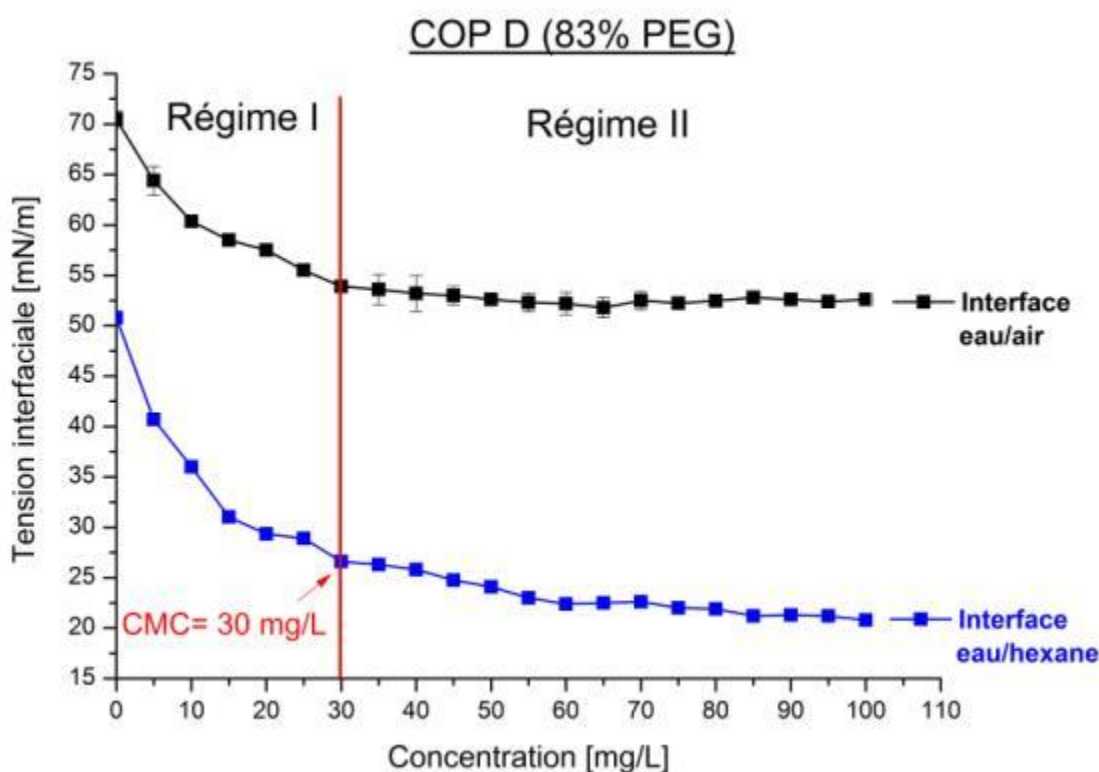


Fig.12 Variations de la tension de surface en fonction de la concentration du COP D (83% PEG) obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air et eau/hexane.

Sur la Figure 11, la tension interfaciale du COP D pour le système eau/hexane diminue de façon importante de 50 mN/m (eau) à 27 mN/m (30 mg/L), puis plus faiblement jusqu'à 22 mN/m pour une concentration de 100 mg/L. L'allure de la courbe est très similaire à celle observée dans le cas de l'interface eau/air. La surface semble se saturer en COP D autour de 30 mg/L, c'est la concentration micellaire critique. La tension interfaciale diminue fortement

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

dès les faibles concentrations, confirmant une activité plus importante des molécules à l'interface eau/hexane qu'à l'interface eau/air. Il est intéressant de remarquer que la tension interfaciale continue de diminuer progressivement jusqu'à 22 mN/m. Le système eau/hexane étant stable (pas d'évaporation), cette diminution peut être attribuée à un réarrangement des molécules à l'interface.

La concentration micellaire critique du COP C (55% en masse de PEG) en solution et à l'interface eau/air était difficile à déterminer en raison de la diminution progressive de la tension de surface avec la concentration croissante. La Figure 13 présente l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration dans le cas du COP C. Les résultats sont comparés avec le même copolymère adsorbé à l'interface eau/air.

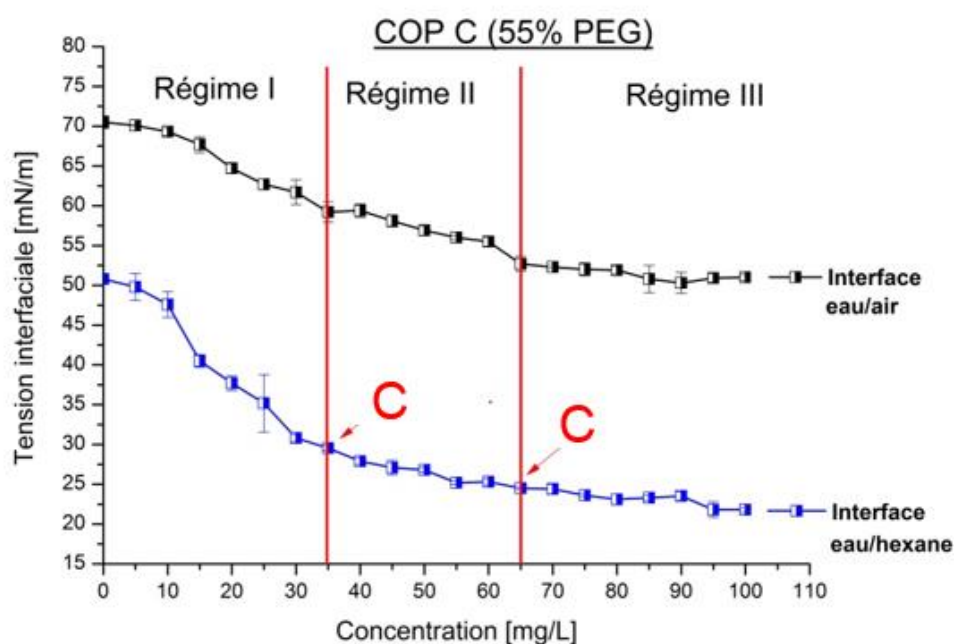


Fig.13 Variations de la tension de surface en fonction de la concentration du COP C (55% PEG) obtenues par la méthode de la goutte pendante à l'interface eau/air et eau/hexane.

A l'interface eau/hexane, la même tendance de la tension interfaciale en fonction de la concentration est observée pour le COP C qu'à l'interface eau/air. A nouveau, trois régimes sont observés et aucune concentration caractéristique de la saturation de la surface ne peut être déterminée. Bien que les interactions soient plus importantes entre le bloc PE et l'hexane, favorisant la diffusion des molécules à l'interface. Une étude de la morphologie des solutions à chaque concentration se révélera ainsi complémentaire pour déterminer une CMC ou toute autre organisation.

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

### I.2.3. Organisation des copolymères PE-b-PEG à l'interface liquide/liquide

Les valeurs de tension interfaciale ( $\gamma$ ) et de la concentration micellaire critique (CMC) des copolymères PE-b-PEG à l'interface eau/hexane sont résumées dans le Tableau II ci-dessous. Les valeurs de tension interfaciale ( $\gamma$ ) correspondent aux valeurs stabilisées après 300 secondes.

Interface eau/hexane				
Polymère	Bloc PEG	$\gamma$ (C<CMC) (10 mg/L)	$\gamma$ (C>CMC) (90 mg/L)	CMC
	[% m]	[mN/m]		[mg/L]
<b>PEG</b>	100	40	38	-
<b>COP D</b>	83	35	25	30
<b>COP C</b>	55	47	26	35

Tableau II. Tension interfaciale et concentration micellaire critique des copolymères PE-b-PEG et de l'homopolymère PEG déterminées par mesure de goutte pendante à l'interface eau/hexane.

A partir de ces résultats et des interprétations des graphiques ci-dessus (voir Figure 8 à 13), des modèles d'adsorption des copolymères amphiphiles PE-b-PEG à l'interface eau/hexane ont pu être élaborés et sont présentés sur la Figure 14. Les blocs PEG y sont représentés en noir et les blocs PE en rouge.

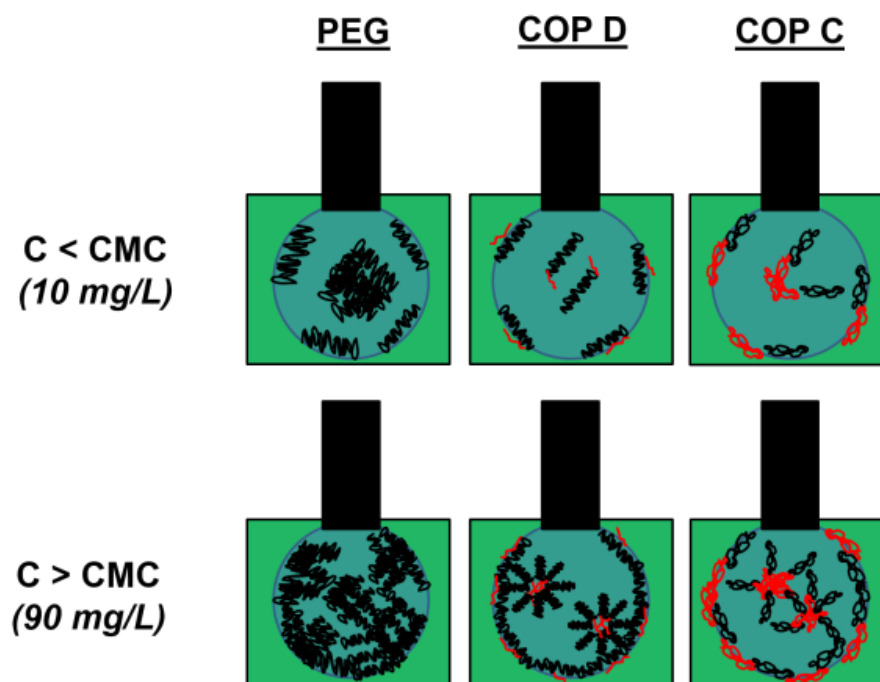


Fig.14 Représentation schématique des couches adsorbées de copolymères PE-b-PEG et de l'homopolymère PEG à l'interface eau/hexane (bloc PEG noir et bloc PE rouge).



Bien que le PEG soit très hydrophile et totalement soluble dans l'eau, une partie des chaînes de l'homopolymère vont diffuser vers l'interface eau/hexane en raison des séquences  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  présentes et une autre partie va s'agglomérer en solution après solubilisation. De ce fait, le COP D va diffuser plus vite à l'interface eau/hexane qu'à l'interface eau/air grâce aux fortes énergies d'interaction entre le bloc PE hydrophobe et l'hexane. La longueur des blocs PE et PEG identique pour le COP C induit une compétition plus importante entre les interactions.

## II. ORGANISATION DES COPOLYMERES EN SOLUTION

Une première hypothèse sur l'organisation des copolymères PE-b-PEG à l'interface eau/air et eau/hexane a pu être émise et schématisée (voir Figure 7 et 14) grâce aux mesures de goutte pendante. Cependant, des analyses complémentaires sont nécessaires afin de déterminer plus précisément si l'association des blocs correspond à des agglomérats de chaînes ou à la formation de micelles. Pour cela des analyses de taille de particules des solutions étudiées précédemment ont été réalisées.

### II.1. Liquide polaire

#### II.1.1. Détermination de la taille des particules par DLS

Afin d'observer la présence ou l'absence de micellisation des copolymères PE-b-PEG en solution, les solutions aqueuses étudiées précédemment par goutte pendante ont été dans un premier temps analysées par granulométrie laser. Les résultats ont montré une distribution en volume importante de particules supérieures à 10  $\mu\text{m}$  assimilables à des agrégats. La distribution en nombre a révélé un nombre important de particules en solution de quelques nanomètres, plus proches des tailles de micelles ou des chaînes macromoléculaires en suspension. La sensibilité du granulomètre laser (ordre du  $\mu\text{m}$ ) pour l'analyse de la taille de ces particules n'était ainsi pas adaptée. C'est pourquoi les solutions de copolymères ont été analysées par diffusion dynamique de la lumière (DLS) dont la gamme de tailles de particules détectées est comprise entre 0,6 nm et 6  $\mu\text{m}$ . La Figure 14 rassemble les résultats (obtenus par DLS) des tailles de particules du PEG, du COP D et du COP C pour les concentrations étudiées par la méthode de la goutte pendante (10 mg/L à 90 mg/L). Les tailles présentées pour chaque concentration sur la Figure 15 correspondent à une moyenne (sur 10 échantillons) des rayons hydrodynamiques mesurés par DLS.

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

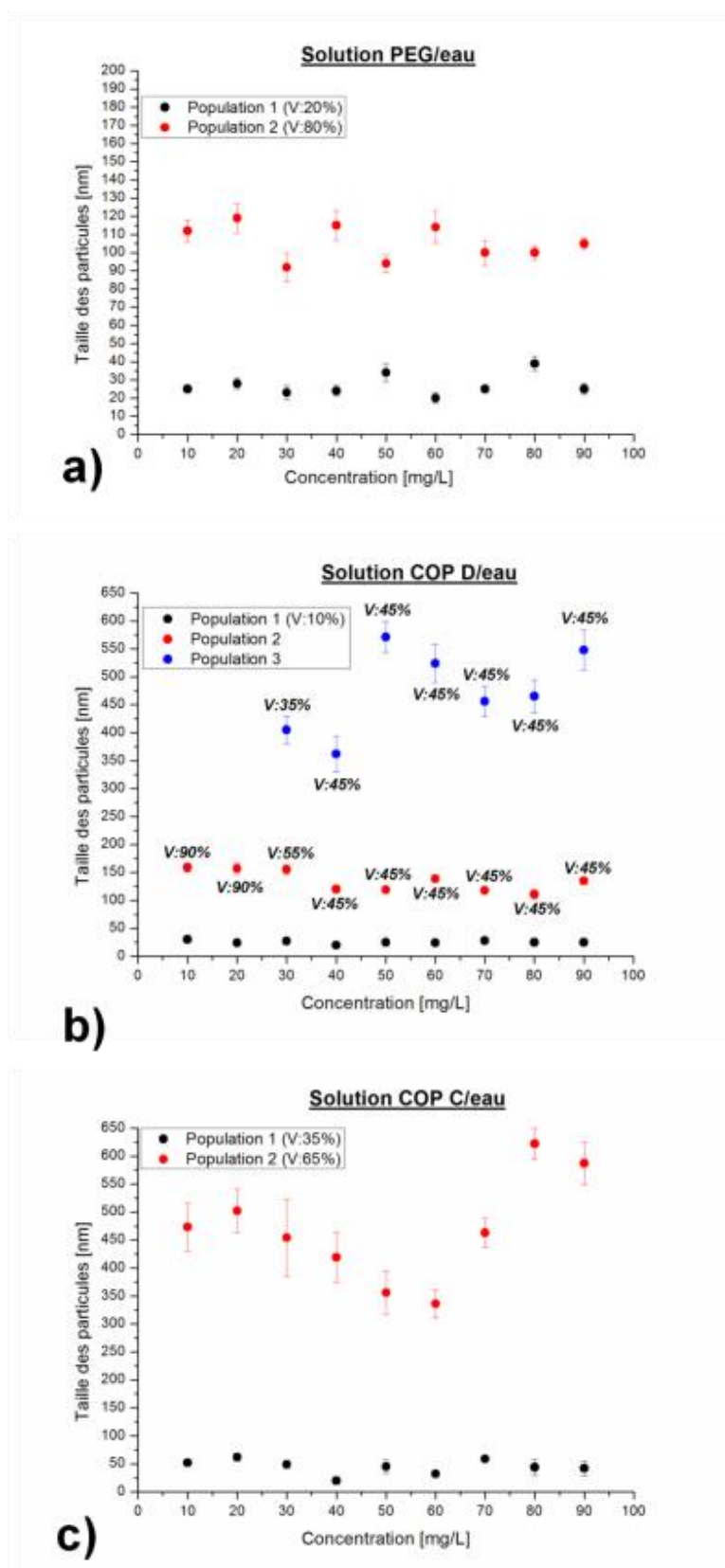


Fig.15 Tailles des particules de PEG, COP D (83% PEG) et COP C (55% PEG) dans l'eau déterminées par DLS pour différentes concentrations. Les volumes indiqués en (%) représentent le volume moyen de particules mesurées pour une taille précise.

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-b-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

---

Lorsque l'homopolymère PEG est en solution dans l'eau (voir Figure 15.a), deux populations distinctes de particules sont observées. Une première population représentant 20% en volume de particules de tailles environ égales à 25 nm et une seconde population représentant 80% en volume de particules de tailles environ égales à 110 nm. Ces tailles de particules varient très peu en fonction de la concentration (voir écarts-types sur le graphique Figure 14.a). Les particules d'une taille moyenne de 25 nm correspondent aux chaînes libres de PEG en solution. La longueur d'une chaîne PEG étirée de masse molaire moyenne en nombre  $M_n=2041 \text{ g.mol}^{-1}$  est environ égale à 12 nm (voir Chapitre IV, §II.2.3). La différence observée entre la taille théorique et la taille mesurée par DLS peut provenir de la présence d'agrégats. Ohshima <sup>[12]</sup> explique que la DLS est une technique de caractérisation très sensible à la présence d'agrégats en solution. Par exemple, la taille d'unimères en solution est mesurée à 4,5 nm en l'absence d'agrégats et à 45 nm en présence de 1% d'agrégats dans la solution. Ceci expliquerait en effet la différence de tailles observée dans notre étude, puisqu'une deuxième population de taille plus importante est présente dans la solution PEG/eau. Cette seconde population, correspondant à des particules d'environ 110 nm, et représentant le volume le plus important (80%) suggère l'agglomération des chaînes PEG en solution et met en évidence leur conformation de pelotes statistiques enchevêtrées.

La population de chaînes libres en solution est également présente dans le COP D (voir Figure 15.b) représentant 10% en volume. La taille de cette population de particules (27 nm) est sensiblement supérieure à celle du PEG (25 nm) en raison de la longueur des chaînes du COP D plus importante ( $M_n= 2150 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Pour les faibles concentrations (10 mg/L et 20 mg/L) une seconde population représentant 90% en volume correspond aux chaînes de COP D agglomérées (150 nm). En effet, le COP D comportant un long bloc PEG, les chaînes du COP D s'agglomèrent dans l'eau. Ces particules correspondant aux chaînes agglomérées de COP D sont de taille supérieure (150 nm) comparées à celles de PEG (110 nm). A partir de 30 mg/L, la proportion d'agglomérats diminue (55%) et une troisième population de particules apparaît (35%). Ces particules de taille beaucoup plus grande (400 nm) sont attribuées à l'apparition de micelles de COP D en solution. En effet cette population augmente jusqu'à 40 mg/L puis reste constante jusqu'à 90 mg/L. Les tailles de ces particules augmentent avec la concentration croissante passant de 400 nm pour 30 mg/L à 570 nm pour 90 mg/L. Cette augmentation de la taille des micelles peut correspondre soit à une croissance des micelles soit à un regroupement de micelles formées. Cette observation confirme la

présence d'une concentration micellaire du COP D dans l'eau à 30 mg/L comme proposé à la suite des analyses de goutte pendante.

La micellisation du COP C n'est pas aussi visible que celle du COP D par DLS (voir Figure 15.c). En effet, une population de chaînes libres (35% en volume) de taille moyenne autour de 40 nm est présente pour toutes les concentrations. La taille de ces chaînes est beaucoup plus grande que celles de chaînes libres du PEG ou du COP D alors que la masse molaire moyenne en nombre du COP C est beaucoup moins importante ( $M_n=882 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Ceci peut être expliqué par une mauvaise solubilité du système qui diminue la sensibilité de l'appareil. De plus, la taille des particules de la seconde population (65% en volume) varie de manière significative avec la concentration. On passe de 450 nm (10 mg/L) à 350 nm (50 mg/L) puis de 350 nm à 550 nm pour une concentration très élevée (90 mg/L). La présence d'agrégats dès les premières concentrations ne permet pas de distinguer une micellisation du COP C. Cependant, les variations de tailles des particules observées entre 30 mg/L et 90 mg/L appuient les observations des analyses de goutte pendante, à savoir une perturbation de l'organisation du COP C pour les concentrations supérieures à 30 mg/L. Des analyses morphologiques sont alors indispensables pour mieux comprendre l'organisation du COP C dans l'eau.

### *II.1.2. Morphologie des micelles PE-b-PEG observée par AFM*

La micellisation du COP dans l'eau a été observée dans un premier temps grâce à la méthode de la goutte pendante puis par des analyses DLS. Afin d'observer la morphologie des micelles, les solutions de copolymère PE-b-PEG dans l'eau ont été déposées sur une lame de verre. Après évaporation de l'eau à température ambiante, les molécules amphiphiles sont « figées » sur la lame de verre. La morphologie du dépôt est observée par AFM et les images obtenues sont ainsi représentatives en première approximation de l'organisation des copolymères dans l'eau, les effets induits par la nature du substrat sont en effet négligés. La Figure 16 présente les images AFM des solutions de COP D dans l'eau, déposées sur une lame de verre.

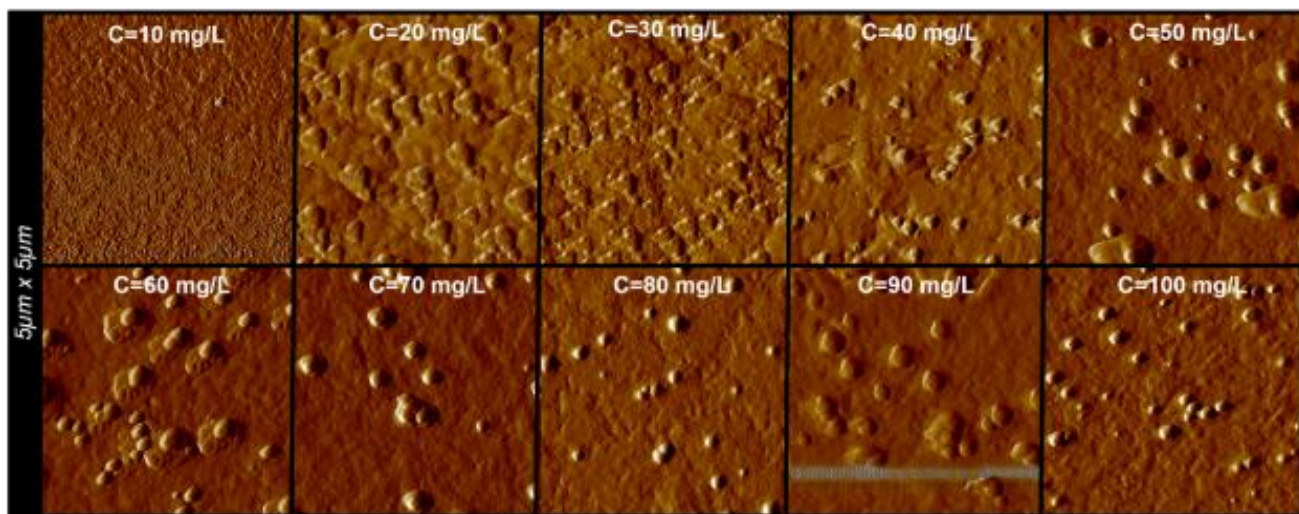


Fig.16 Images AFM (déflexion 5x5 μm) en mode contact des solutions de COP D (83% PEG) dans l'eau évaporées sur une lame de verre pour différentes concentrations.

Pour une concentration de 10 mg/L, un dépôt recouvre la lame de verre sans aucune organisation précise. Lorsque la concentration augmente à 20 mg/L, des îlots de PEG sont visibles. Ces îlots varient en taille de 200 nm à 400 nm. Ils peuvent correspondre aux agglomérats de PEG observés pour ces concentrations par DLS. A partir de 30 mg/L des particules sphériques très bien formées grandissent lorsque la concentration augmente. L'apparition de ces particules sphériques pour une concentration égale à 30 mg/L confirme la présence d'une concentration micellaire critique. Les tailles des micelles varient d'une centaine de nanomètres de diamètre pour 30 mg/L à 400 nm pour une concentration de 100 mg/L. A partir de 90 mg/L on observe un regroupement de plusieurs micelles formant alors un îlot mesurant jusqu'à 800 nm de diamètre. La visualisation sur la Figure 16 du début de micellisation n'étant pas très visible, la Figure 17 présente l'image AFM des solutions à 20 mg/L et 30 mg/L du COP D déposées sur une lame de verre. Les images AFM sont complétées par les images de profil des structures observées aux différentes concentrations. L'axe des abscisses correspond à la hauteur et l'axe des ordonnées correspond à la taille des structures observées.



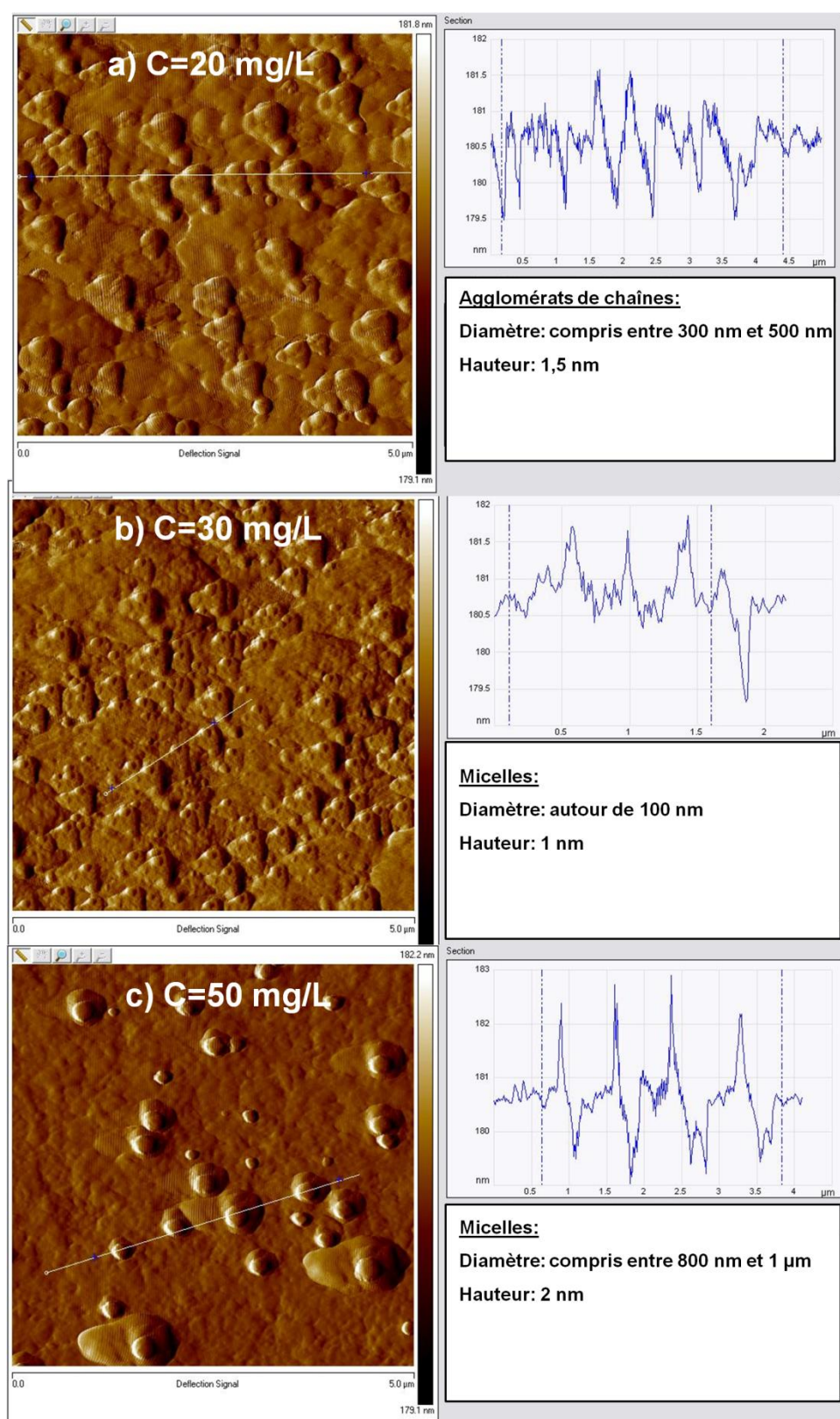


Fig.17 Images AFM (déflexion 5x5 μm) en mode contact et profils des structures pour des solutions de COP D dans l'eau évaporées sur une lame de verre pour a) 20 mg/L, b) 30 mg/L et c) 50 mg/L.

Le logiciel de l'AFM permet de déterminer la taille des particules observées. On remarque que les particules possèdent un profil sphérique en accord avec la formation de micelles comportant a priori un cœur hydrophobe composé des blocs PE et une couronne hydrophile composée des blocs PEG. La distinction entre des agglomérats de chaînes et des micelles est visible sur la Figure 18. Pour une concentration de 20 mg/L des amas des chaînes sont observés et ne peuvent pas être confondus avec des micelles. La régularité et le recouvrement de la lame de verre en micelles de COP D peuvent également très bien être observés sur les mêmes images AFM que celles de la Figure 16 mais en dimensions 20 x 20  $\mu\text{m}$  en Annexe V.

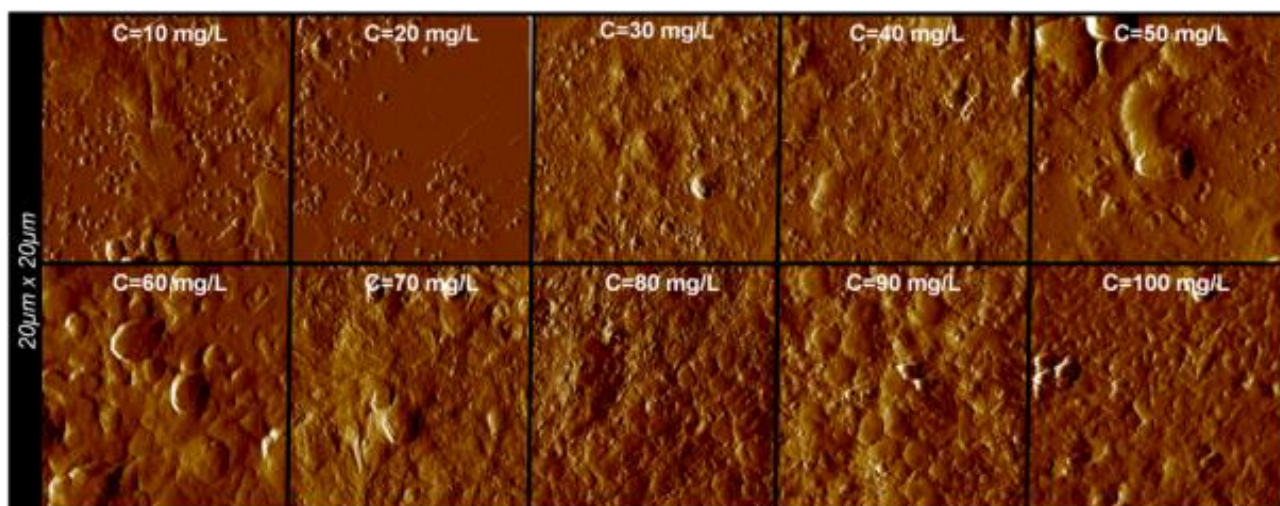


Fig.18 Images AFM (déflexion 20x20  $\mu\text{m}$ ) en mode contact des solutions de PEG dans l'eau évaporées sur une lame de verre pour différentes concentrations.

En effet, si l'on observe la morphologie des solutions PEG/eau déposées sur des lames de verre (voir Figure 18), les agglomérats de chaînes PEG sont caractérisés par des îlots de taille variable, répartis aléatoirement sur la surface. La morphologie d'une solution à 20mg/L de COP D évaporée sur une lame de verre est similaire à la morphologie de solutions PEG/eau déposées sur une lame de verre. Les amas de chaînes du COP D observés pour 20 mg/L sont ainsi différenciés des micelles observées pour des concentrations supérieures à 30 mg/L (voir Figure 16).

Le COP C contenant des blocs PE et PEG de longueurs très proches est le copolymère dont la concentration micellaire critique est la plus difficile à étudier. En effet, les analyses par DLS et goutte pendante n'ont pas permis de conclure clairement jusqu'ici à la formation de micelles. Les analyses morphologiques par AFM pourront alors permettre d'appuyer les



résultats précédents. La Figure 19 présente les images AFM des solutions COP C/eau déposées sur des lames de verre pour différentes concentrations.

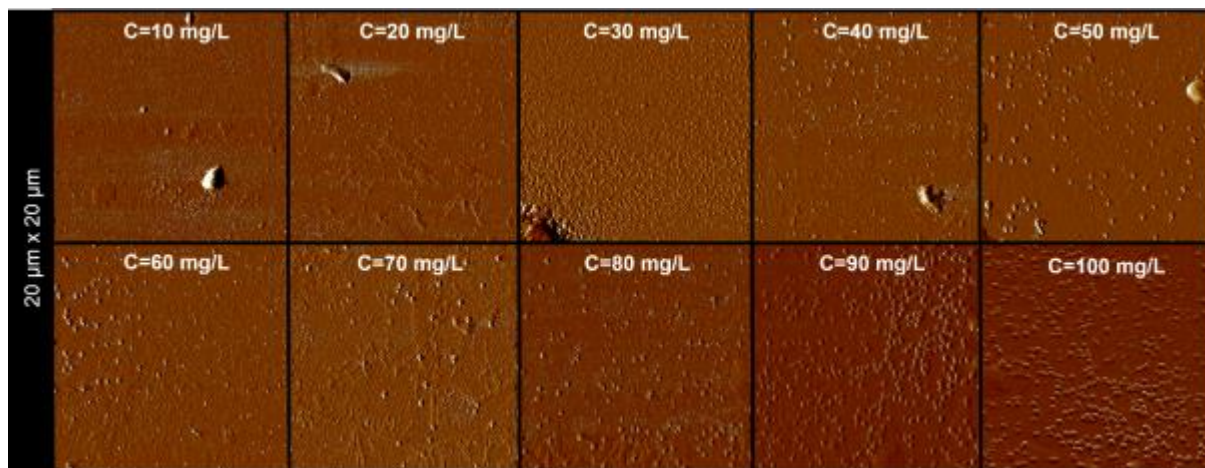


Fig.19 Images AFM (déflexion 20x20 μm) en mode contact des solutions de COP C dans l'eau évaporées sur une lame de verre pour différentes concentrations.

La Figure 19 montre la formation de micelles sphériques régulières et bien formées dès la concentration égale à 40 mg/L. La densité et la taille des micelles sur la surface augmentent avec la concentration croissante. Les variations observées dans l'évolution de la tension de surface (par la méthode de la goutte pendante) et de la taille des particules (par DLS) autour de 60 mg/L peuvent ainsi être associées à des réarrangements entre les molécules en solution et à l'interface. La taille des micelles varie de 130 nm de diamètre entre 30 mg/L et 70 mg/L puis atteignent une taille de 300 nm entre 70 mg/L et 90 mg/L. Ces diamètres mesurés par AFM sont en accord avec les mesures du rayon hydrodynamique des particules de COP C par DLS. Dans ces interprétations, l'influence de la surface du substrat (verre) est négligée compte-tenu entre autres des très faibles concentrations utilisées.

### II.2. Liquide apolaire

#### *II.2.1. Détermination de la taille des particules par DLS*

La méthode de la goutte pendante a mis en évidence des différences d'organisation des blocs PE et PEG dans les copolymères PE-b-PEG en fonction de la nature de l'interface. Le copolymère adopte des conformations thermodynamiquement stables en fonction du solvant dans lequel il est dissout et de l'affinité des blocs avec ce solvant. L'étude des copolymères en solution a été menée dans un premier temps dans un solvant polaire: l'eau. Il est maintenant intéressant d'étudier l'organisation des mêmes copolymères PE-b-PEG dans un solvant moins

polaire: le tétrahydrofurane (THF). Ce solvant est très volatile et permet une évaporation rapide lors du dépôt de solution sur une lame de verre. D'autre part, ses paramètres de solubilité sont très proches de ceux des copolymères PE-b-PEG, assurant une bonne dissolution. Les copolymères COP C et COP D dissout dans le THF pour différentes concentrations ont été analysés par DLS. Les résultats sont présentés sur la Figure 20.

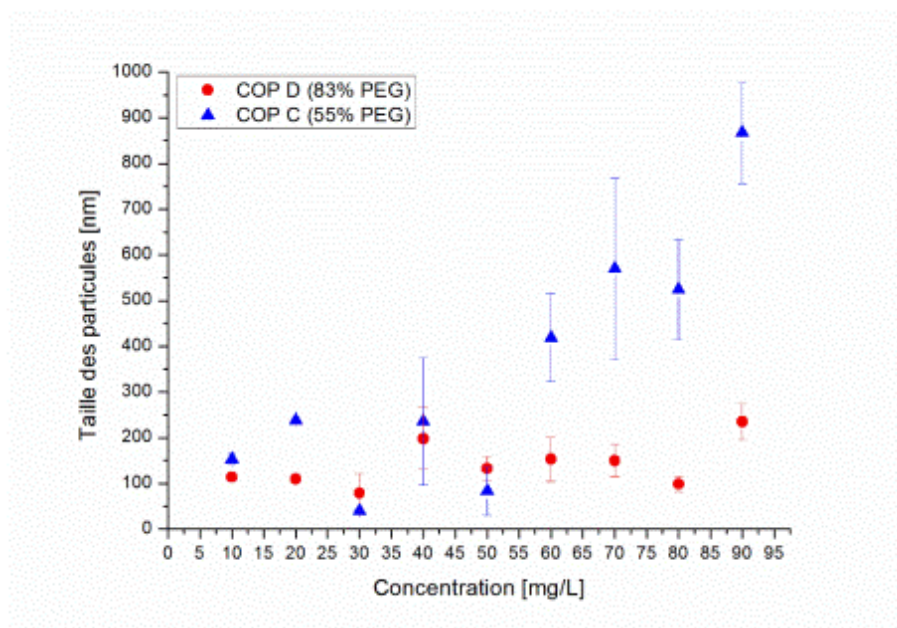


Fig.20 Taille des particules de COP D et COP C dans le THF déterminées par DLS pour différentes concentrations.

Une seule population est détectée par DLS pour chaque copolymère. Dissout dans le THF, le COP D contient des particules d'une taille moyenne de 150 nm. Lorsque la concentration varie, aucune population supplémentaire n'apparaît. Cette population de particules correspond à celle observée dans le cas du COP D dans l'eau (voir Figure 15). Des agglomérats de chaînes d'une taille moyenne de 150 nm étaient présents pour chaque concentration. Il semble ainsi que le COP D ne forme pas de micelles dans le THF. Les interactions entre les blocs PEG sont favorisées afin de limiter les interactions avec le liquide apolaire. Le COP D (83% PEG) s'agglomère dans le THF mais ne micellise pas. Une longueur du bloc PEG moins importante pourrait éventuellement permettre aux blocs de s'associer en micelles. La taille de la population unique détectée en DLS dans les solutions de différentes concentrations de COP C (55% PEG) dans le THF varie jusqu'à 50 mg/L avec un rayon moyen égal à 150 nm significatif de la présence d'agrégats. Au-delà de 50 mg/L le rayon des particules augmente jusqu'à 500 nm pour 90 mg/L. Les écarts-type importants et

l'absence de population supplémentaire lorsque la concentration augmente rend l'analyse par DLS difficile à interpréter. L'augmentation de la taille des particules au-delà de 50 mg/L peut correspondre à une agglomération des micelles formées.

### II.2.2. Morphologie des micelles PE-*b*-PEG observée par AFM

La morphologie des solutions de copolymères dans le THF déposées sur une lame de verre a été étudiée par AFM pour 10 mg/L et 90 mg/L. Les images sont présentées sur la Figure 21.

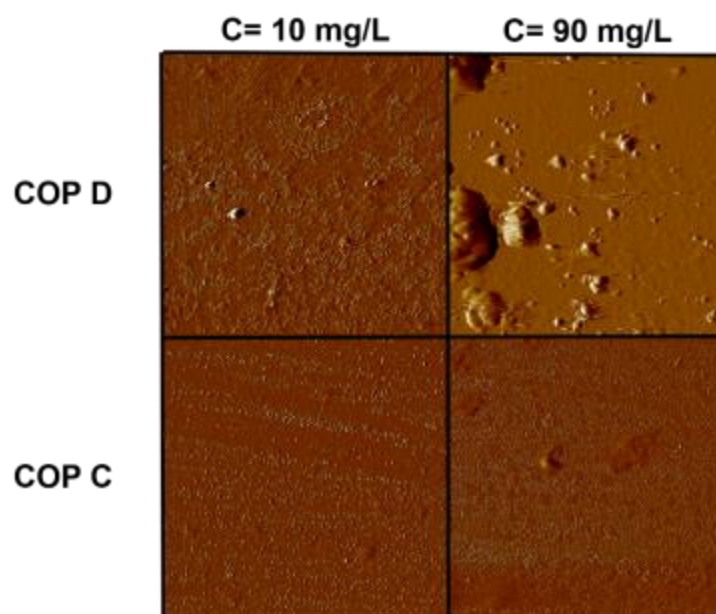


Fig.21 Images AFM (déflexion 20x20  $\mu\text{m}$ ) en mode contact des solutions de COP C et COP D dans le THF évaporées sur une lame de verre pour les concentrations 10 mg/L et 90 mg/L.

L'absence de micelles sphériques régulières et bien formées dans le cas du COP D confirme les résultats obtenus par DLS (voir Figure 20), à savoir une agglomération des chaînes du copolymère. Lorsque le bloc majoritaire du copolymère possède une polarité très différente du liquide dans lequel il est dissout le copolymère ne s'auto-associe plus. Les interactions entre blocs majoritaires sont alors favorisées.

Bien que le COP C contienne deux blocs de longueurs identiques, il ne forme pas de micelles dans le THF. Par contre, des structures organisées étaient clairement distinguées sur les images du COP C dans l'eau (voir Figure 19). Le COP B étant soluble dans le THF et contenant un bloc majoritaire hydrophobe, le COP B pourrait alors former des micelles dans le THF. Les images AFM des solutions de COP B déposées sur des lames de verre sont présentées sur la Figure 22.

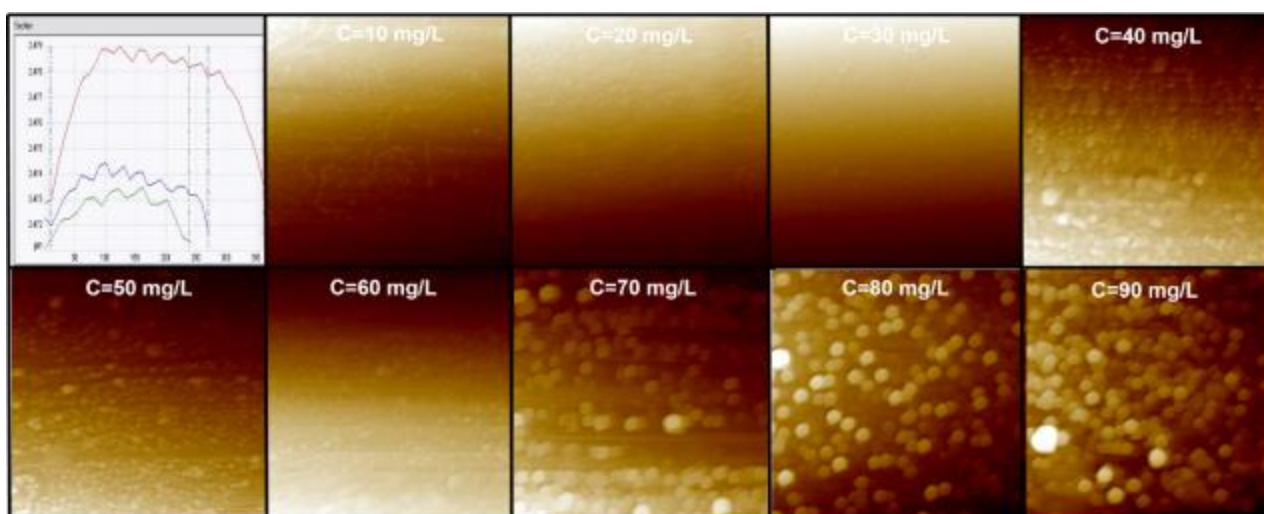


Fig.22 Images AFM (hauteur 5x5  $\mu\text{m}$ ) en mode contact pour des solutions de COP B (30% PEG) dans le THF évaporées sur une lame de verre pour différentes concentrations.

L'apparition de particules sphériques entre 30 mg/L et 40 mg/L est significative d'une micellisation du COP B dans le THF. Les micelles sont de plus en plus nombreuses lorsque la concentration augmente et leur diamètre varie de 120 nm pour 40 mg/L à 400 nm pour 90 mg/L. Bien que des très petits amas d'environ 80 nm soient visibles pour les concentrations faibles (10 mg/L et 20 mg/L), les micelles formées se distinguent par leur régularité et leur nombre croissant. Le bloc majoritaire PE ayant une affinité avec le solvant, des micelles sphériques sont formées. Ainsi, la nature du solvant joue un rôle primordial sur l'aptitude des copolymères PE-b-PEG à s'organiser en solution.

Dans le cas du COP C dans le THF, l'absence de micelles sur les images AFM peut s'expliquer par d'autres phénomènes que l'organisation préférentielle du copolymère en solution uniquement. En effet, pour un copolymère en solution dont seul le bloc insoluble possède une affinité pour le substrat (ici bloc PEG insoluble dans le THF mais possède une affinité avec le verre), les effets d'adsorption du copolymère sur le substrat ne sont plus négligés <sup>[13-14]</sup>. Une réorganisation des micelles suite à leur adsorption est alors envisageable et peut fausser l'interprétation des images AFM. La complémentarité des techniques d'analyse comme la DLS et la goutte pendante seraient alors indispensables.



### III. PROPRIETES VISCOELASTIQUES

Aux interfaces air/liquide ou liquide/liquide, la tension de surface n'est pas toujours suffisante pour caractériser les propriétés des couches adsorbées à l'interface. Des paramètres viscoélastiques dynamiques peuvent alors être utilisés pour décrire les propriétés rhéologiques des interfaces. L'étude des propriétés viscoélastiques permet de mieux comprendre les phénomènes intervenant aux interfaces liquide/air et liquide/liquide en présence de surfactants.

#### III.1. Optimisation des conditions expérimentales

##### III.1.1. Référence : goutte d'eau

La technique de la goutte oscillante étant récente au laboratoire, une étude préalable a été menée sur une goutte d'eau afin de déterminer les paramètres optimaux pour l'étude de systèmes eau/surfactant. Il a été vu dans le paragraphe §I de ce chapitre qu'il est possible d'étudier les couches adsorbées de surfactant à l'interface eau/air ou eau/hexane. Le tensiomètre utilisé comme générateur de gouttes pendantes est couplé dans cette technique à un générateur d'oscillations. Le montage de la goutte oscillante est présenté sur la Figure 23.

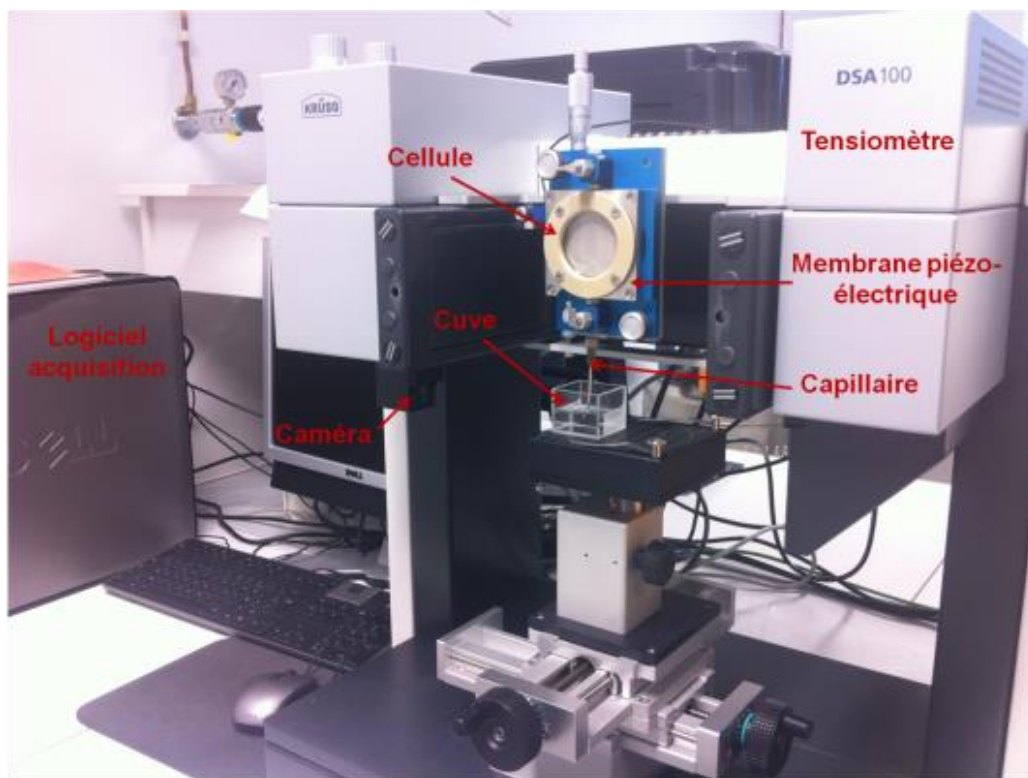


Fig.23 Montage de la goutte oscillante pour l'étude de systèmes eau/surfactant.

Le système est composé d'une cellule contenant la solution à analyser dont l'une des parois est constituée d'une membrane piézoélectrique. Un capillaire permet de former la goutte à la sortie de la cellule. Lorsque l'oscillation de la membrane piézoélectrique est activée, son déplacement est transmis à la solution contenue dans la cellule et dans le capillaire. La variation du volume de la cellule provoque ainsi des oscillations volumiques au sein de la goutte. Le tensiomètre mesure la variation de l'aire de la goutte en fonction de la tension de surface engendrée par les oscillations. Afin de s'affranchir des vibrations extérieures liées à l'environnement de la pièce, les mesures de goutte oscillante seront effectuées uniquement pour des systèmes eau/hexane. Le capillaire est alors plongé dans une cuve en quartz remplie d'hexane. Les valeurs du module élastique  $E'$  et de viscosité  $E''$  d'une goutte d'eau immergée dans une solution d'hexane ont souvent été déterminées dans la littérature. Ramirez <sup>[15]</sup> a mesuré pour une fréquence de 0,1 Hz un module élastique compris entre 12 et 18 mN/m et un module de viscosité compris entre 0,5 et 1,5 mN/m. Kotsmar <sup>[16]</sup> mesura pour la même fréquence un module élastique compris entre 8 et 15 mN/m et un module de viscosité compris entre 1 et 3 mN/m. Ces valeurs sont prises comme référence pour la détermination des modules viscoélastiques du systèmes eau/hexane.

Plusieurs paramètres (volume de la goutte, diamètre du capillaire, luminosité, zoom) ont été ajustés afin d'obtenir des valeurs de modules viscoélastiques les plus proches de ceux de la littérature pour un système eau/hexane. Après ajustement de tous les paramètres, une série de 5 mesures sur 5 gouttes différentes a permis d'obtenir une valeur du module élastique égale à 15,3 mN/m (+/- 1,4) et du module de viscosité égale à 1,2 (+/- 0,6). Ces valeurs sont en accord avec la littérature <sup>[15-16]</sup> et ont permis de déterminer les conditions expérimentales adéquates. Le volume de la goutte doit ainsi être supérieur à 20  $\mu\text{L}$ , un volume de 25  $\mu\text{L}$  sera choisi pour toutes les mesures. Le diamètre du capillaire doit être suffisant pour supporter une goutte suspendue de ce volume. Un diamètre de capillaire égal à 1,8 mm a ainsi été choisi. L'acquisition de la mesure débute 5 minutes après la formation de la goutte dans l'hexane afin d'une part de laisser la goutte se stabiliser et d'autre part de mesurer les variations lorsque les oscillations sinusoïdales ont atteint un régime permanent. Ces paramètres ont permis d'obtenir des variations sinusoïdales de la tension de surface et de l'aire de la goutte comme présentés sur la Figure 24.

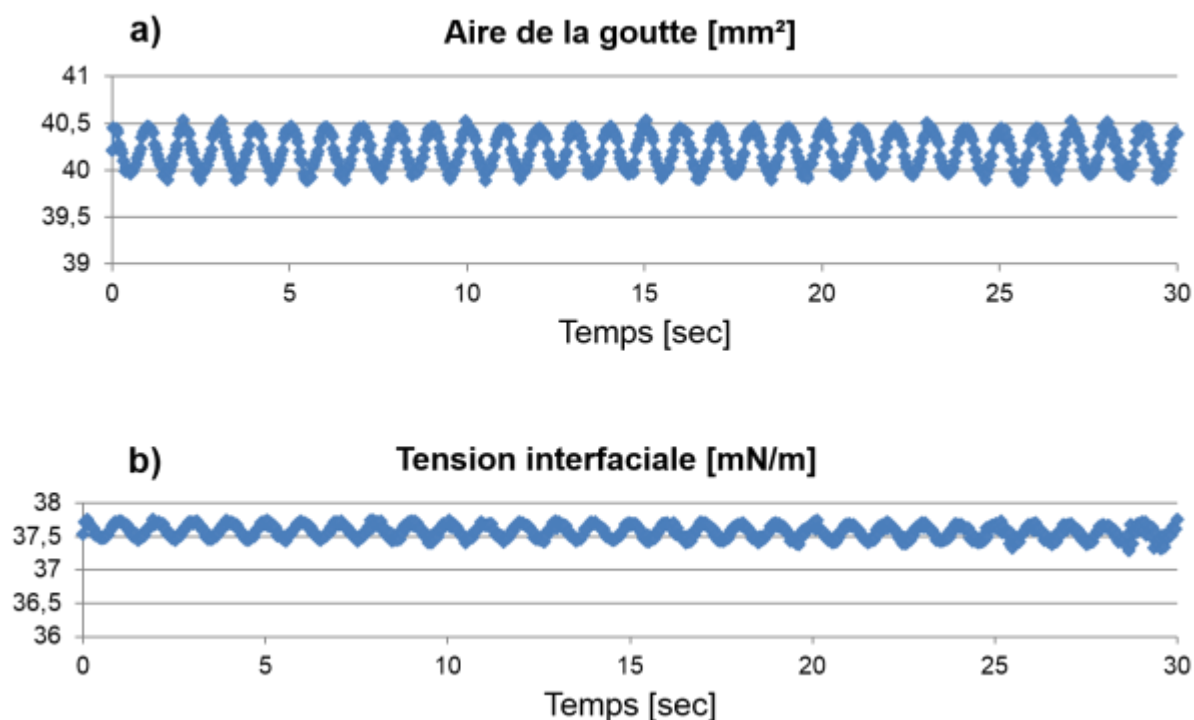


Fig.24 Exemple de courbe obtenue par la méthode de la goutte oscillante de a) l'aire de la goutte et b) de la tension interfaciale en fonction du temps pour une goutte contenant un mélange eau/surfactant à l'interface eau/hexane.

Les sinusoïdes obtenues sont régulières (absence de bulles d'air dans la cellule). Ces paramètres ont été vérifiés pour des systèmes eau/surfactant à l'interface hexane (voir Figure 24).

### III.1.2. Choix de la fréquence

Le logiciel pilotant la membrane piézoélectrique permet de fixer la période des oscillations. Une gamme de fréquences comprises entre 0,25 et 1 Hz a été choisie, correspondant à des périodes sinusoïdales comprises entre 1 et 4 secondes. Le temps d'acquisition correspond à au moins 10 fois la période. Dans cette étude un temps d'acquisition égal à 60 secondes a été alors fixé. Afin de choisir les fréquences de travail pour l'étude des propriétés rhéologiques des copolymères PE-b-PEG, des solutions eau/PEG et eau/copolymère concentrées à 10 mg/L ( $C <$  concentration micellaire critique) sont analysées par la méthode la goutte oscillante pour différentes fréquences. Les valeurs mesurées des modules d'élasticité  $E'$  et de viscosité  $E''$  sont présentés sur la Figure 25. Les valeurs des modules obtenues sont comparées à celles des modules pour une goutte d'eau immergée dans l'hexane.



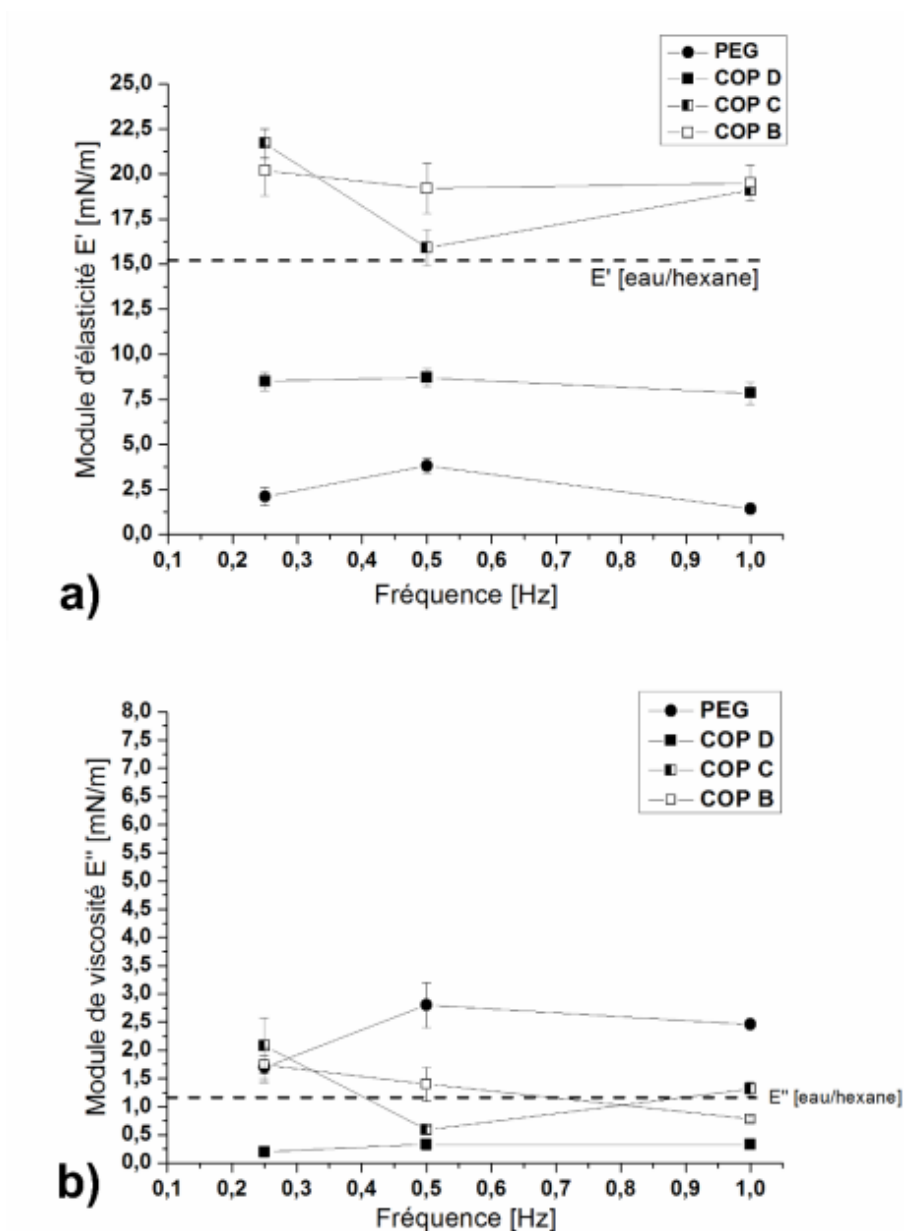


Fig.25 Valeurs des modules a) d'élasticité  $E'$  et b) de viscosité  $E''$  en fonction de la fréquence obtenues par la méthode de la goutte oscillante ( $A=0,1$ ) pour des solutions eau/surfactant concentrées à 10 mg/L pour des systèmes eau/hexane.

Le module élastique  $E'$  (voir Figure 25.a) ne varie pas de manière significative entre 0,25 Hz et 1 Hz pour le PEG et les COP D et B. Seul le module élastique du COP C diminue pour une fréquence égale à 0,5 Hz. Les faibles écarts-type observés attestent de la reproductibilité des mesures. La même tendance est observée pour des tests effectués sur des solutions plus concentrées : 40 mg/L, 70 mg/L et 90 mg/L (les résultats ne sont pas présentés ici).

Le module de viscosité  $E''$  (voir Figure 24.b) est au contraire davantage influencé par la fréquence entre 0,25 Hz et 1 Hz et les essais présentent une moins bonne reproductibilité. Les écarts-type les plus faibles, caractéristiques d'une meilleure reproductibilité, sont observés pour une fréquence de 1 Hz à la fois pour le module élastique et pour le module de viscosité. Cette fréquence est par ailleurs souvent choisie dans la littérature <sup>[17-19]</sup> et sera ainsi la fréquence d'oscillation utilisée pour le reste de l'étude.

### III.1.3. Choix de l'amplitude

Bien que les tests précédents aient été effectués pour une amplitude égale à 0,1, il est également possible de faire varier pour une fréquence donnée l'amplitude de la déformation appliquée au volume de la goutte. Les modules viscoélastiques de solutions de copolymère PE-b-PEG faiblement concentrées dans l'eau sont étudiés à l'interface eau/hexane pour différentes amplitudes et présentés sur la Figure 26.

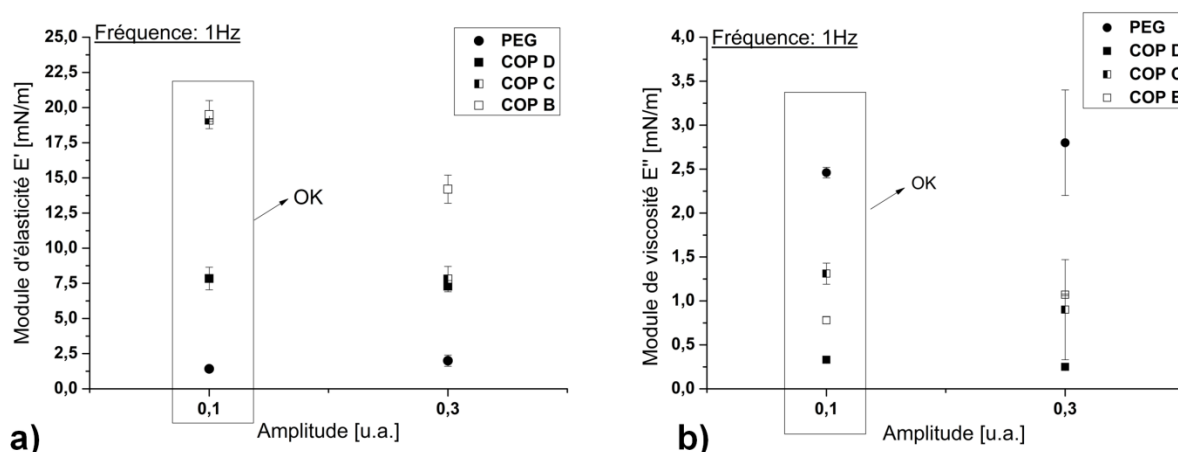


Fig.26 Choix de l'amplitude optimale à partir des valeurs des modules a) d'élasticité  $E'$  et b) de viscosité  $E''$  obtenues par la méthode de la goutte oscillante ( $f=1\text{Hz}$ ) pour des solutions eau/surfactant concentrées à 10 mg/L pour des systèmes eau/hexane.

Lorsque l'amplitude est plus élevée ( $A=0,3$ ), les modules visqueux présentent des écarts-types très importants (voir Figure 25.b) caractéristiques d'une instabilité du système. En effet, pour une amplitude élevée on observe des déformations importantes des gouttes eau/surfactant à l'interface eau/hexane : la forme de la goutte s'éloigne de celle d'une goutte pendante au repos. L'état quasi-statique n'est alors plus vérifié et l'équation de Laplace-Young ne permet plus de décrire l'interface à chaque instant. Afin d'accéder aux propriétés viscoélastiques caractéristiques des couches de surfactant adsorbées à l'interface, une amplitude égale à 0,1 est choisie dans cette étude.

### III.2. Comparaison du COP D avec l'homopolymère PEG : influence du bloc PE sur la rhéologie interfaciale

A l'interface eau/air, les propriétés des couches adsorbées dépendent fortement de la concentration du surfactant en solution. Par exemple, un surfactant du type  $C_{10}EO_4$  étudié par Ravera <sup>[20]</sup> présente un module d'élasticité  $E'$  croissant avec la concentration qui augmente. Dans un premier temps, l'influence de la concentration sur les propriétés viscoélastiques interfaciales du PEG et du COP D (riche en PEG) a été étudiée. La Figure 27 présente l'évolution des modules viscoélastiques du PEG et du COP D (83% PEG) à l'interface eau/hexane en fonction de la concentration.

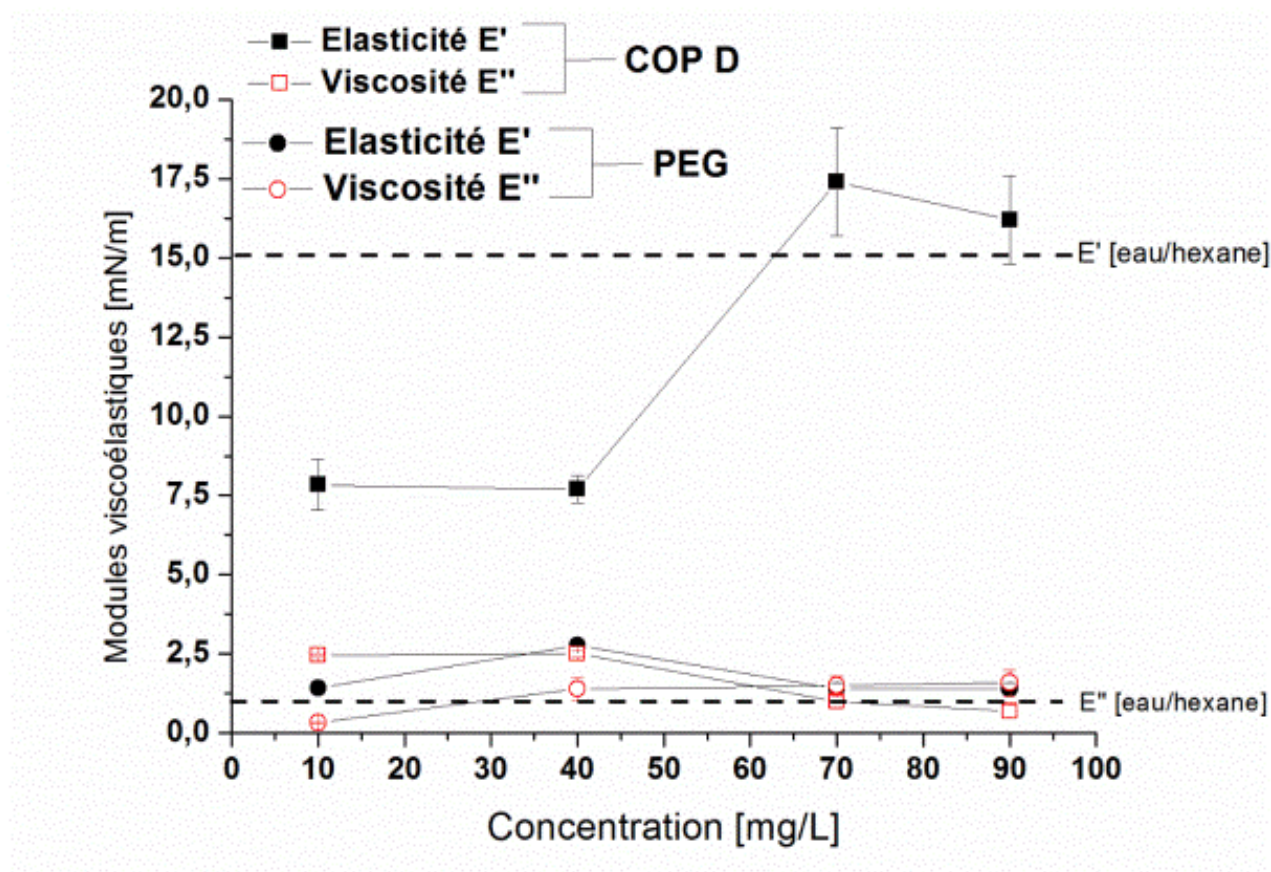


Fig.27 Modules viscoélastiques  $E'$  et  $E''$  obtenus par la méthode de la goutte oscillante ( $f=1\text{Hz}$ ,  $A=0,1$ ) pour des solutions PEG/eau et COP D/eau de différentes concentrations à l'interface eau/hexane.

Les modules d'élasticité  $E'$  et de viscosité  $E''$  du PEG et du COP D (83% PEG) sont faibles pour 10 mg/L et 40 mg/L, et indépendants de la concentration. Ces valeurs peu élevées pour le PEG et le COP D indiquent que très peu de chaînes sont adsorbées à l'interface eau/hexane en raison du caractère très hydrophile du PEG et de sa faible affinité avec

l'hexane. En effet, les modules d'élasticité du PEG et du COP D pour ces concentrations sont inférieurs à celui d'une goutte d'eau formée dans l'hexane en l'absence de tensioactifs (voir Figure 27) et confirme la très faible diffusion de ces molécules à l'interface eau/hexane. Il est intéressant de remarquer que pour ces faibles concentrations, le module d'élasticité  $E'$  du COP D (8 mN/m) est supérieur à celui de l'homopolymère PEG (1,3 mN/m). L'élasticité plus importante en surface de la couche de COP D à l'interface eau/hexane par rapport au PEG s'explique par la diffusion d'un plus grand nombre de molécules tensioactives de COP D par rapport aux chaînes PEG en raison du caractère amphiphile du COP D contenant un bloc hydrophobe et un bloc hydrophile.

Lorsque la concentration augmente, les valeurs des modules viscoélastiques du PEG ne varient pas, notamment en raison de son caractère non amphiphile. Par contre, une augmentation significative du module  $E'$  du COP D pour des concentrations supérieures à 40 mg/L est observée (16,8 mN/m), le module  $E'$  étant alors supérieur au module de référence du système eau/hexane sans tensioactif (15,2 mN/m). Il a été démontré par des mesures de goutte pendante (voir Figure 12) que pour des concentrations supérieures à 40 mg/L, les molécules de COP D saturant la surface et forment des micelles dans l'eau. Cette augmentation d'élasticité de l'interface est caractéristique d'un enrichissement de la surface en copolymère, un nombre important de séquences hydrophobes PE (et donc de chaînes de COP D) est ainsi nécessaire pour saturer l'interface. La présence du bloc PE favorise ainsi la diffusion des espèces vers l'interface, limitant les interactions des blocs PEG entre eux en solution. L'augmentation du module élastique  $E'$  au-delà de 40 mg/L indique que les blocs hydrophobes diffusent vers la surface, saturant la surface en espèces tensioactives même si la proportion en PEG dans le copolymère est majoritaire. Les énergies d'interactions bloc PE/hexane sont alors favorisées.

Les valeurs des modules de viscosité pour le COP D et le PEG (voir Figure 26) varient entre 0,4 mN/m et 2,6 mN/m avec la concentration et sont comprises dans les valeurs trouvées dans la littérature. Des modules de viscosité  $E''$  sont en effet mesurés entre 0 mN/m et 4 mn/M en fonction de la concentration par Ramirez <sup>[15],[21]</sup> pour des systèmes eau/hexane.

### III.3. Influence de la longueur des blocs sur la rhéologie interfaciale des copolymères PE-b-PEG

L'influence de longueur du bloc PEG sur les propriétés des couches adsorbées de copolymère PE-b-PEG est étudiée pour des diblocs de différentes compositions. Le COP C contient un bloc PEG plus court ( $M_n=385 \text{ g.mol}^{-1}$ ) que le COP D ( $M_n=1474 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et met ainsi en évidence l'effet de la longueur du bloc PEG sur les propriétés rhéologiques du copolymère. D'autre part, le COP B possède un bloc PEG encore plus court ( $M_n=153 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et peut également mettre en évidence l'influence de la longueur du bloc PEG. Cependant, il a été vu précédemment (voir §I.1.3) que la solubilité du copolymère dépend de la longueur des blocs PEG. Le COP B n'est ainsi pas totalement soluble dans l'eau, présentant des agrégats en solution. Il est alors intéressant de comparer l'organisation des couches adsorbées de copolymères de différentes compositions. L'évolution des modules viscoélastiques  $E'$  et  $E''$  est présentée sur la Figure 28.a et 28.b respectivement.

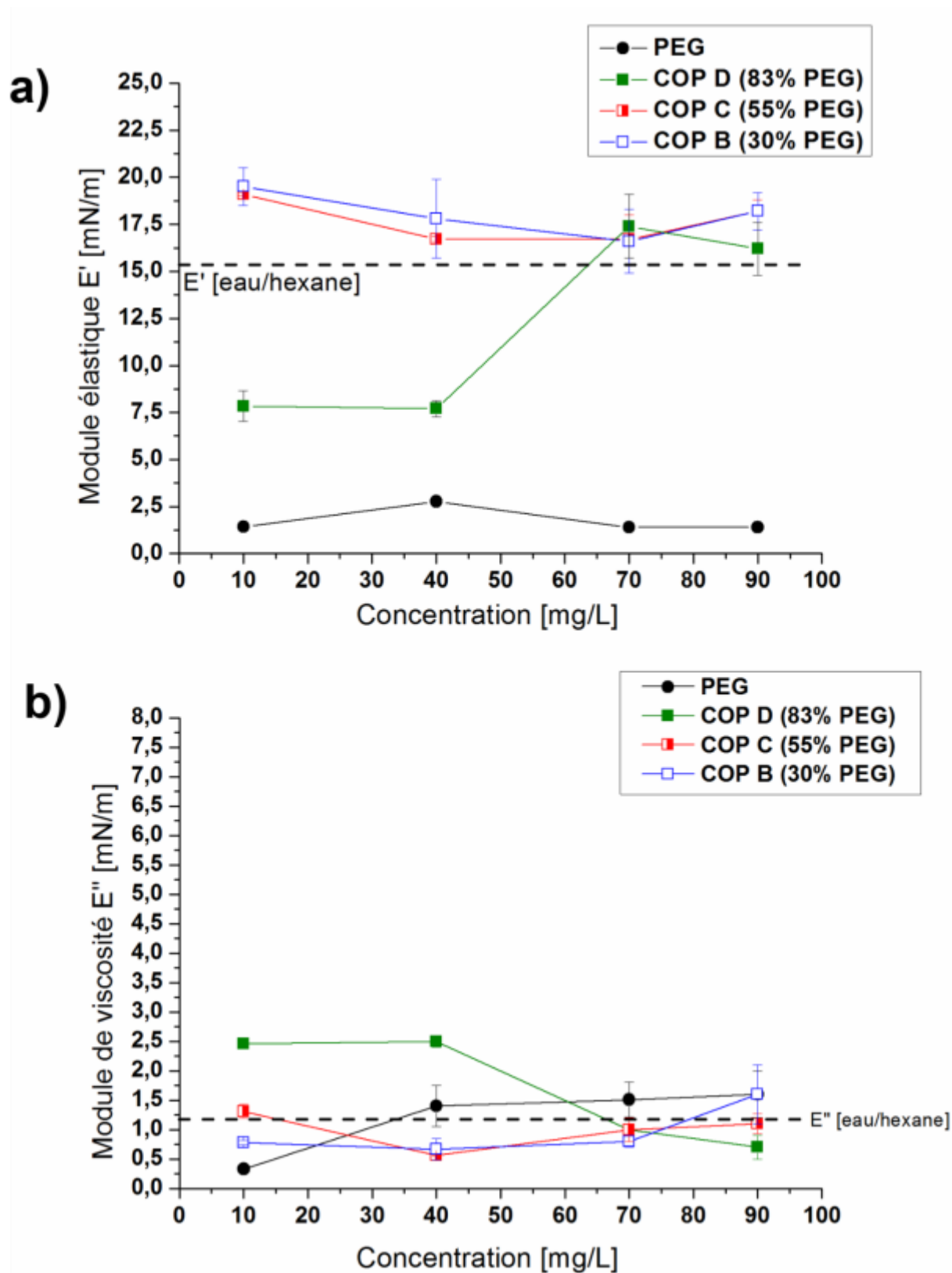


Fig.28 Variations des modules a) d'élasticité  $E'$  et b) de viscosité  $E''$  en fonction de la concentration, obtenue par la méthode de la goutte oscillante ( $f=1\text{Hz}$ ,  $A=0,1$ ) pour des solutions PEG/eau et COP/eau à l'interface eau/hexane.

L'influence de la longueur des blocs est vérifiée pour les faibles concentrations ( $C < 40$  mg/L) sur la Figure 28.a. Une élasticité plus importante ( $E' > 16$  mN/m) est observée pour les COP C et B possédant des blocs PEG plus courts et donc un caractère plus hydrophobe. La couche adsorbée du COP D, présentant un caractère plus hydrophile, en raison de la longueur du bloc PEG plus importante est beaucoup moins élastique (8 mN/m). Ces résultats sont proches des valeurs de modules viscoélastiques obtenus par Ramirez <sup>[15]</sup> pour des triblocs PEO-PPO-PEO étudiés par goutte oscillante à l'interface eau/hexane. Pour de faibles concentrations, l'élasticité augmente atteignant un maximum autour de 25 mN/m. Le module visqueux reste lui très proche de 0. Pour des concentrations supérieures à 2 ppm, le module visqueux est supérieur à 0 (autour de 4 mN/m). Pour des concentrations plus élevées (à partir de 70 mg/L) les modules d'élasticité des trois copolymères deviennent similaires.

Les résultats présentés sur la Figure 28 montrent ainsi que les modules d'élasticité  $E'$  des COP B et C sont très proches, et peu influencés par la concentration, alors que le module  $E'$  du COP D est plus faible pour des faibles concentrations, puis devient comparable à celui des COP B et C pour des concentrations élevées ( $C > \text{CMC}$ ). Lorsque le bloc PE est plus long dans le copolymère (cas du COP B et C), la présence de chaînes adsorbées à l'interface eau/hexane est favorisée et est caractérisée par une élasticité plus élevée. Les copolymères s'adsorbent alors à l'interface eau/hexane, avec des interactions importantes du bloc PE avec le liquide apolaire. Le COP D, qui contient un bloc majoritaire PEG, présente moins d'affinité avec l'hexane. Ceci explique que le COP D nécessite d'atteindre une concentration élevée (supérieure à la concentration micellaire critique) pour qu'il s'adsorbe en surface, induisant alors une élasticité plus élevée de l'interface, comparable à celle obtenue avec les COP B et C.

Afin de d'illustrer l'influence de la composition des diblocs sur les propriétés viscoélastiques de l'interface eau/hexane, l'évolution du module d'élasticité  $E'$  est tracée en fonction de la proportion de PEG sur la Figure 29.



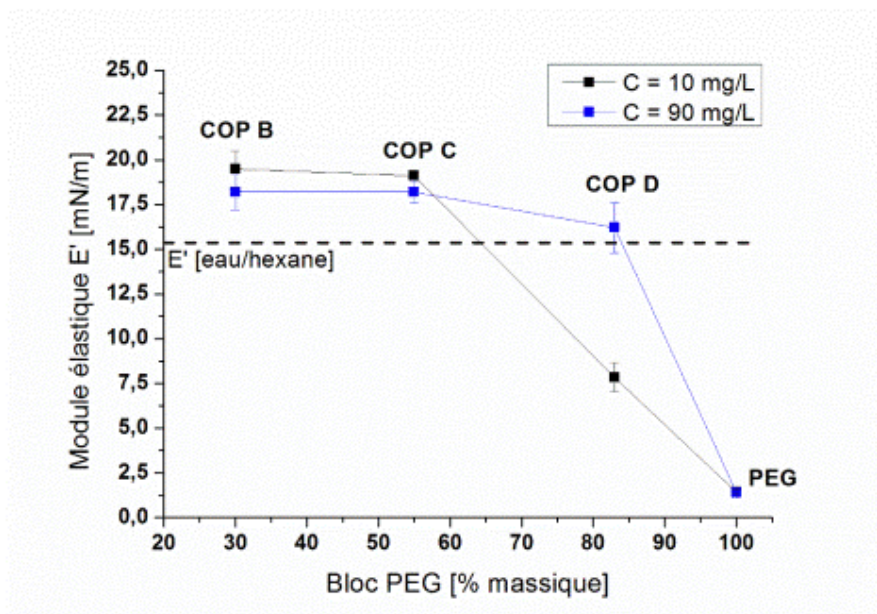


Fig.29 Variations des modules d'élasticité  $E'$  en fonction du pourcentage massique de PEG dans le copolymère, obtenue par la méthode de la goutte oscillante ( $f=1\text{Hz}$ ,  $A=0,1$ ) pour deux concentrations (10 mg/L et 90 mg/L) à l'interface eau/hexane.

Les modules d'élasticité  $E'$  pour le COP B et le COP C sont supérieurs à celui du système eau/hexane sans tensioactifs et sont peu influencés par la concentration. Il n'est pas nécessaire d'atteindre la saturation de la surface et la formation de micelles pour que l'interface devienne élastique contrairement au COP D. En effet, pour le COP D l'interface devient plus élastique une fois passée la CMC ( $C > 40 \text{ mg/L}$ ). L'élasticité maximale dépend alors de la concentration du copolymère dans l'eau et est peu influencée par la composition du copolymère. Une représentation schématique de l'adsorption des copolymères PE-b-PEG peut ainsi être proposée sur la Figure 30 suite à ces hypothèses.

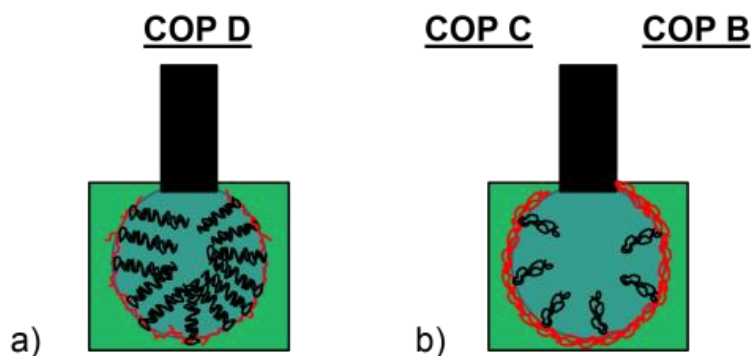


Fig.30 Représentation schématique des couches adsorbées de copolymères PE-b-PEG comportant a) un long bloc PEG et b) un long bloc PE à l'interface eau/hexane. Les blocs PEG et PE sont représentés en noir et rouge, respectivement.

Le COP D contient un bloc PEG beaucoup plus long que le bloc PE, nécessitant une concentration plus importante en copolymère pour saturer l'interface eau/hexane que le COP B ou C possédant des blocs PEG plus courts et saturant ainsi la surface plus vite. Une conformation étirée des chaînes des copolymères PE-b-PEG à la surface est ainsi probable, le bloc PEG interagissant avec l'eau et le bloc PE avec l'hexane. Cette hypothèse est appuyée par Ramirez <sup>[15]</sup> qui étudia un triblocs PEO-PPO-PEO dont les blocs sont étirés à l'interface eau/hexane de la même manière. L'élasticité moins importante de la couche adsorbée de COP D comparativement au COP C et B s'explique ici par une diffusion moins importante des molécules tensioactives à la surface en raison des chaînes plus longues. Ramirez <sup>[15]</sup> observa également une compétition des interactions entre les blocs et l'interface pour des triblocs à base de PEO : les chaînes PEO plus longues réduisent les interactions entre l'hexane et le bloc PE, favorisant ainsi les interactions entre le PEO et l'eau.

Une corrélation entre l'élasticité maximale atteinte pour des fréquences faibles et la stabilisation d'émulsions a été mise en évidence par Santini <sup>[22]</sup> lors d'une étude de rhéologie interfaciale de surfactants non-ioniques (Span 80, monooléate de sorbitane) à l'interface eau/hexane. Cette étude confirme les observations de notre étude, où il a été montré que les COP B et C peuvent atteindre une élasticité maximale, et ainsi une stabilité, ceci pour des concentrations inférieures à la CMC.

D'autres études <sup>[10][23]</sup> confortent les conclusions de Ramirez <sup>[15]</sup> sur l'influence du temps d'équilibre et de la concentration pour des surfactants non-ioniques (Brij35, Pluronic F68, Pluronic P9400) à l'interface eau/hexane. En effet, pour un surfactant non-ionique ( $C_{12}EO_{23}$ ) contenant 86% de PEO (composition voisine du COP D), un temps supérieur à 24h <sup>[23]</sup> est nécessaire pour que le système se stabilise. De plus, l'élasticité de la couche de surfactant peut diminuer lorsque la concentration augmente <sup>[10]</sup>, notamment en raison des interactions interchaînes favorisées en raison de la concentration plus importante.

### CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à l'étude des propriétés des copolymères PE-b-PEG dans l'eau et particulièrement lorsqu'ils sont adsorbés aux interfaces eau/air et eau/hexane. Le choix de ces deux interfaces permet de faire varier la polarité à l'interface et ainsi de mettre en évidence les interactions prédominantes au sein de ces systèmes. Dans le chapitre précédent, l'organisation des copolymères PE-b-PEG aux interfaces solides a été discutée essentiellement en termes de cristallinité. Les caractérisations par la méthode de la goutte pendante et de la goutte oscillante sur une plage étendue de concentrations a permis d'accéder à la rhéologie interfaciale et ainsi à l'organisation des copolymères, qui s'est révélée différente de l'organisation aux interfaces solides.

**La présence de copolymères PE-b-PEG dans l'eau tend à abaisser la tension de surface des systèmes eau/air et la tension interfaciale des systèmes eau/hexane. Pour de faibles concentrations, un effet de la composition est visible à l'interface eau/air. Le copolymère possédant un caractère plus hydrophile tend à abaisser la tension de surface dès les plus faibles concentrations. Un copolymère possédant des blocs PE qui limitent leurs interactions avec l'eau met plus de temps à s'adsorber à la surface. L'effet inverse est observé pour le même copolymère à l'interface eau/hexane : les interactions entre les longs blocs PE et le solvant apolaire sont favorisées. Lorsque la concentration est plus élevée, aucun effet de la composition n'est observé. La concentration de la solution représente ainsi un paramètre clé qui gouverne l'organisation des copolymères en solution et aux interfaces liquides. Les copolymères étudiés forment des micelles sphériques de l'ordre de quelques centaines de nanomètres de diamètre (caractérisées par AFM et DLS) au-delà de la concentration micellaire critique (CMC). La valeur de la CMC est indépendante de la composition du copolymère.**

**L'élasticité des couches de copolymères possédant un caractère plutôt hydrophobe (blocs PE longs) est élevée et ne dépend pas de la concentration. Dans le cas d'un « copolymère hydrophile » (blocs PEG longs), il est cependant nécessaire d'atteindre la CMC pour obtenir une élasticité importante de la couche adsorbée. Pour des concentrations élevées les modules élastiques sont identiques quelle que soit la composition du copolymère PE-b-PEG. Cependant, un effet de la composition est observé en statique (goutte pendante) pour les mêmes copolymères dont la tension interfaciale à l'équilibre est significativement différente pour un copolymère riche en PE**

ou riche en PEG. Les mouvements d'oscillation pouvant permettre aux copolymères riches en PE de gagner en mobilité en s'adsorbant à l'interface eau/hexane.

### REFERENCES

- [1] T. Chakraborty, I. Chakraborty and S. Ghosh, "The methods of determination of critical micellar concentrations of the amphiphilic systems in aqueous medium", *Arabian Journal of Chemistry*, **4**, 2011, pp.265-270.
- [2] M.E. Leser, S. Acquistapace, A. Cagna, A.V. Makievski and R. Miller, "Limits of oscillation frequencies in drop and bubble shape tensiometry", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **261**, 2005, pp.25-28.
- [3] T. Gilanyi, I. Varga, M. Gilanyi and R. Meszaros, "Adsorption of poly(ethylene oxide) at the air/water interface: a dynamic and static surface tension study", *Journal of Colloid and Interface Science*, **301**, 2006, pp.428-435.
- [4] J. Maxfield and I.W. Shepherd, "Conformation of Polyethylene oxide in the solid state, melt and solution measured by Raman scattering", *Polymer*, **16**, 1975, pp.505-509.
- [5] H. Lee, R.M. Venable, A.D. MacKerell and R.W. Pastor, "Molecular dynamics studies of polyethylene oxide and polyethylene glycol: hydrodynamic radius and shape anisotropy", *Biophysical Journal*, **95**, 2008, pp.1590-1599.
- [6] I. Baquerizo, M.A. Ruiz, J.A. Holgado, M.A. Cabrerizo and V. Gallardo, "Measurement of dynamic surface tension to determine critical micellar concentration in lipophilic silicone surfactants", *Il Farmaco*, **55**, 2000, pp.583-589.
- [7] I. Varga, R. Meszaros and T. Gilanyi, "Adsorption of sodium alkyl sulfate homologues at the air/solution interface", *Journal of Physical Chemistry*, **111**, 2007, pp.7160-7168.
- [8] M. Alpbaz, A. Bilgesu and O. Tutkun, "The measurement of interfacial tension by drop-weight method", *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Serie B*, **34**, 1988, pp.103-112.
- [9] P. Cheng, D. Li, L. Boruvka, Y. Rotenberg and A.W. Neumann, "Automation of axisymmetric drop shape analysis for measurements of interfacial tensions and contact angles", *Colloids and Surfaces*, **43**, 1990, pp.151-167.
- [10] C. Kotsmar, E.V. Aksenenko, V.B. Fainerman, V. Pradines, J. Krägel and R. Miller, "Equilibrium and dynamics of adsorption of mixed- $\beta$ -casein/surfactant solutions at the water/hexan interface", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **354**, 2010, pp.210-217.
- [11] P. Ramirez, J. Munoz, V.B. Fainerman, E.V. Aksenenko, N. Mucic and R. Miller, "Dynamic interfacial tension of triblock copolymers solutions at the water-hexane interface", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **391**, 2011, pp.119-124.
- [12] H. Ohshima and K. Makino, "Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development", Elsevier, 2014, Amsterdam.
- [13] G. Riess, "Micellization of block copolymers", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 2003, pp.1107-1170.
- [14] M. Antonietti, S. Forster, J. Hartmann and S. Oestreich, "Novel amphiphilic block copolymers by polymer reactions and their use for solubilization of metals salts and metal colloids.", *Macromolecules*, **29**, 1996, pp.3800-3806.
- [15] P. Ramirez, A. Stocco, J. Munoz and R. Miller, "Interfacial rheology and conformations of triblock copolymers adsorbed onto the water-oil interface", *Journal of Colloid and Interface Science*, **378**, 2012, pp.135-143.
- [16] C. Kotsmar, E.V. Aksenenko, V.B. Fainerman, V. Pradines, J. Krägel and R. Miller, "Equilibrium and dynamics of adsorption of mixed- $\beta$ -casein/surfactant solutions at the water/hexan interface", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **354**, 2010, pp.210-217.
- [17] N. Abi Chebel, "Dynamique et rhéologie interfaciales à haute fréquence d'une goutte oscillante", Thèse, Université de Toulouse, Toulouse, 2009.
- [18] D. Georgieva, "Rheology d'interface et sa relation avec la stabilité des mousses et des émulsions", Thèse, Université de Paris XI, Paris, 2009.
- [19] E.M. Freer, H. Wong and C.J. Radke, "Oscillating drop/bubble tensiometry: effect of viscous forces on the measurement of interfacial tension. », *Journal of Colloid and Interface Science*, **282**, 2005, pp.128-132.
- [20] F. Ravera, M. Ferrari, E. Santini and L. Liggieri, "Influence of surface processes on the dilational viscoelasticity of surfactant solutions.", *Adv Colloid Interface Sci*, **117**, 2005, pp.75-100.
- [21] P. Ramirez, L.M Pérez, L.A. Trujillo, M. Ruiz and R. Miller, "Equilibrium and surface rheology of two polyoxyethylene surfactants differing in the number of oxyethylene groups", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **375**, 2011, pp.130-135.

## CHAPITRE V : PROPRIETES DES COPOLYMERES PE-**b**-PEG AUX INTERFACES LIQUIDES

---

- [22] E. Santini, L. Liggieri, L. Sacca, D.Clausse and F. Ravera, "Interfacial rheology of Span 80 adsorbed layers at paraffin oil-water interface and correlation with the corresponding emulsion properties", *Colloid Surface A*, 309, 2007, pp.270-279.
- [23] F.K. Hansen, "Surface dilatational elasticity of Poly (oxy ethylene) based surfactants by oscillation and relaxation measurements of sessile bubbles", *Langmuir*, 24, 2008, pp.189-197.

## ***CONCLUSION GENERALE***





Dans cette étude, les propriétés interfaciales de copolymères à blocs amphiphiles Polyéthylène-*b*-Polyéthylène glycol sont étudiées. Ces diblocs présentent la particularité de pouvoir s'adsorber aux interfaces grâce à leur double affinité pour les milieux polaires et apolaires. Ces propriétés sont à l'origine de très nombreuses applications comme compatibilisant à l'état solide par exemple ou encore comme surfactant en solution. La compréhension de l'organisation des copolymères PE-*b*-PEG aux interfaces solides et liquides confère à cette étude un caractère novateur, notamment en raison des deux blocs semi-cristallins PE et PEG capables tous deux de cristalliser.

Ce travail de thèse a permis dans un premier temps d'accéder à l'organisation des copolymères PE-*b*-PEG à l'état solide. L'orientation moléculaire et la morphologie des films minces adsorbés sur des substrats modèles ont été étudiées et comparées à la cristallinité des copolymères à l'état massique. Dans un second temps, l'organisation des copolymères PE-*b*-PEG en solution et aux interfaces eau/air et eau/hexane a été étudiée. Afin de mettre en évidence l'influence de la composition des copolymères PE-*b*-PEG sur les propriétés interfaciales, des diblocs de masses molaires et ratio PE/PEG variables ont été choisis.

A l'état massique chaque bloc des copolymères PE-*b*-PEG cristallise d'autant mieux qu'il est majoritaire dans le copolymère, révélant ainsi un effet important de la composition chimique des copolymères sur leur organisation. Plus le bloc est long, plus le bloc est capable de former des structures cristallines bien définies au détriment de la cristallisation de l'autre bloc. Cependant, même si le bloc est suffisamment long pour cristalliser, la mobilité des blocs est fortement réduite lors de la croissance des structures cristallines en raison de la présence de l'autre bloc (en référence à la cristallisation de l'homopolymère).

Bien que la composition des copolymères représente un paramètre clé dans l'organisation des copolymères PE-*b*-PEG à l'état massique, l'effet de la longueur des blocs n'est plus aussi marqué lorsque les copolymères sont adsorbés en film mince sur un substrat. L'organisation des copolymères PE-*b*-PEG adsorbés en film mince sur un substrat a été révélée par une technique de caractérisation originale : la spectroscopie infrarouge en mode PM-IRRAS. Cette technique a permis de remonter quantitativement à l'orientation du copolymère par rapport au substrat d'adsorption. Ces informations, appuyées par des analyses de morphologie de surface ont permis de déterminer que lors du passage de l'état massique (tridimensionnel) à l'état adsorbé (bidimensionnel), les blocs initialement structurés se désorganisent. Cette diminution de la cristallinité suite à l'adsorption et au confinement du

copolymère est expliquée par la prédominance des interactions entre les blocs et le substrat par rapport aux interactions entre blocs.

Des surfaces modèles hydrophiles et hydrophobes ont été élaborées afin de mettre en évidence l'influence de la nature du substrat sur l'aptitude des blocs polaires (PEG) et apolaires (PE) à cristalliser lorsque les copolymères PE-b-PEG sont adsorbés sur ces substrats. Si un substrat possède des énergies de surface très proches d'un bloc et que ce bloc possède une longueur suffisamment importante, la cristallisation de ce bloc est favorisée. L'organisation des copolymères aux interfaces solides résulte à la fois de l'effet de confinement, des interactions entre le substrat et les blocs, des interactions chaînes/chaînes et de la chimie de surface.

Afin d'étudier l'influence de la nature de l'interface sur les propriétés interfaciales des copolymères amphiphiles PE-b-PEG, des diblocs ont été adsorbés aux interfaces liquides eau/air et eau/hexane. En solution, les copolymères PE-b-PEG s'adsorbent aussi bien à l'interface eau/air qu'à l'interface eau/hexane, notamment en raison de leur double affinité pour les milieux polaires et apolaires. Cette diffusion des copolymères aux interfaces est caractérisée par un abaissement de la tension de surface des systèmes, lié aux propriétés tensioactives des copolymères PE-b-PEG. L'influence de la composition des diblocs est peu marquée sur la saturation de ces deux types d'interfaces (CMC) qui a lieu pour des concentrations identiques. Des structures sphériques organisées à l'échelle nanométrique sont observées en solution au-delà de la CMC, soulignant ainsi l'aptitude des copolymères à s'organiser dans l'eau.

La méthode de la goutte oscillante s'est révélée être une technique de caractérisation originale complémentaire aux techniques de caractérisation conventionnelles des systèmes liquide/liquide. En effet, l'accès aux propriétés rhéologiques a permis d'étudier l'élasticité des interfaces en présence de copolymères PE-b-PEG. Cette élasticité est d'autant plus importante que le copolymère présente un caractère hydrophobe ceci pour de faibles concentrations. Les interactions PE/hexane sont alors davantage favorisées que les interactions PEG/eau. Ces résultats obtenus aux interfaces liquides peuvent ainsi être reliés aux résultats obtenus aux interfaces solides. Un système (substrat solide ou interface liquide) présentant des interactions thermodynamiquement favorables avec le bloc majoritaire du copolymère, contrôle l'organisation de ce bloc. L'effet de l'organisation des copolymères PE-b-PEG est plus

évident dans le cas des copolymères à l'état solide qu'en solution en raison de la cristallinité à l'état solide.

La complémentarité des techniques d'analyses à l'état solide (AFM et PM-IRRAS) et à l'état liquide (goutte pendante, goutte oscillante, AFM) a permis d'accéder à l'organisation des copolymères PE-b-PEG aux différentes interfaces en termes de taux de phase cristalline, d'orientation moléculaire et d'auto-association des molécules amphiphiles. La corrélation entre ces différentes techniques a permis d'élaborer des modèles d'adsorption des copolymères aux différentes interfaces.

La compétition entre les différentes interactions mises en jeu aux interfaces liquides et solides est davantage marquée et complexe pour les copolymères PE-b-PEG en raison de la présence des deux blocs semi-cristallins et de leurs polarités différentes. Le PEG présente par ailleurs un intérêt bien particulier pour la modification de surface dans le domaine biomédical, car il apporte à la fois biocompatibilité et lubrification. Ces propriétés font de lui un candidat idéal comme barrière à l'adsorption de protéines ou encore dans l'encapsulation de médicaments. Il serait alors intéressant de se pencher sur l'influence du caractère hydrophile/hydrophobe des copolymères PE-b-PEG et sur les propriétés de friction de ces copolymères. Les effets de la chimie du substrat et de la composition du diblocs pourraient être mis en évidence, d'autant plus que la longueur du bloc PEG joue un rôle prépondérant dans l'organisation des copolymères à l'état solide.

Enfin, les propriétés des copolymères amphiphiles PE-b-PEG en solution dans la stabilisation d'émulsions pourraient être étudiées, notamment par la caractérisation de mélanges eau/PE-b-PEG/huile afin d'optimiser la dispersion et la stabilité de ces systèmes. En particulier, des paramètres clés de la stabilisation de l'interface liquide/liquide révélée par la goutte oscillante dans cette étude a été la composition du copolymère.



## ***ANNEXES***





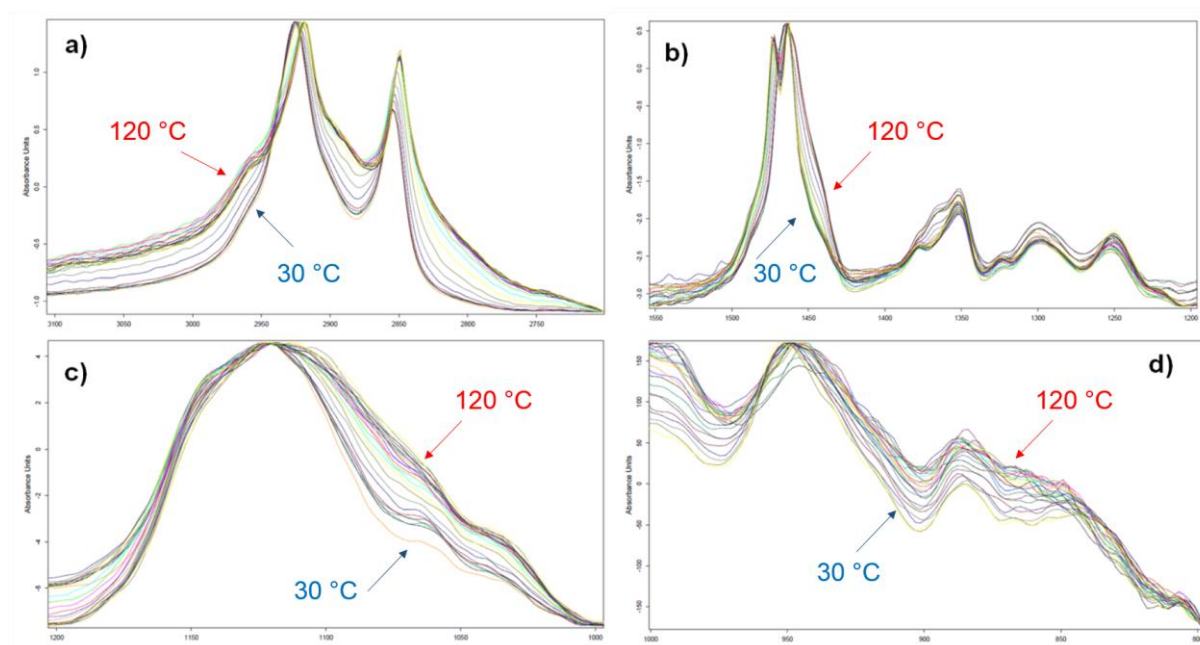
ANNEXE I

Comparaison des températures caractéristiques et des taux de cristallinité des copolymères PE-b-PEG et des homopolymères PE et PEG déterminés par microscopie optique et par DSC.

<i>Polymère</i>	<i>Température</i>	<i>DSC</i>		<i>Microscopie optique</i>	
	<i>[°C]</i>	<i>PE</i>	<i>PEG</i>	<i>PE</i>	<i>PEG</i>
PEG	T <sub>c initial</sub>	-	39	-	40
	T <sub>c final</sub>		24		35
	T <sub>m initial</sub>		43		49
	T <sub>m final</sub>		59		60
	X <sub>c</sub>		95	-	
PE	T <sub>c initial</sub>	101	-	108	-
	T <sub>c final</sub>	0		50	
	T <sub>m initial</sub>	20		30	
	T <sub>m final</sub>	111		110	
	X <sub>c</sub>	44		-	
COP A (23% PEG)	T <sub>c initial</sub>	90	-	95	-
	T <sub>c final</sub>	<10		70	
	T <sub>m initial</sub>	17		85	
	T <sub>m final</sub>	96		98	
	X <sub>c</sub>	96		-	
COP C (55% PEG)	T <sub>c initial</sub>	87	3	94	-
	T <sub>c final</sub>	5	-12	79	-
	T <sub>m initial</sub>	47	28	60	26
	T <sub>m final</sub>	98	45	95	55
	X <sub>c</sub>	27	16	-	-
COP D (83% PEG)	T <sub>c initial</sub>	-	37	94	33
	T <sub>c final</sub>		24	50	31
	T <sub>m initial</sub>		35	76	52
	T <sub>m final</sub>		58	90	58
	X <sub>c</sub>	-	82	-	-

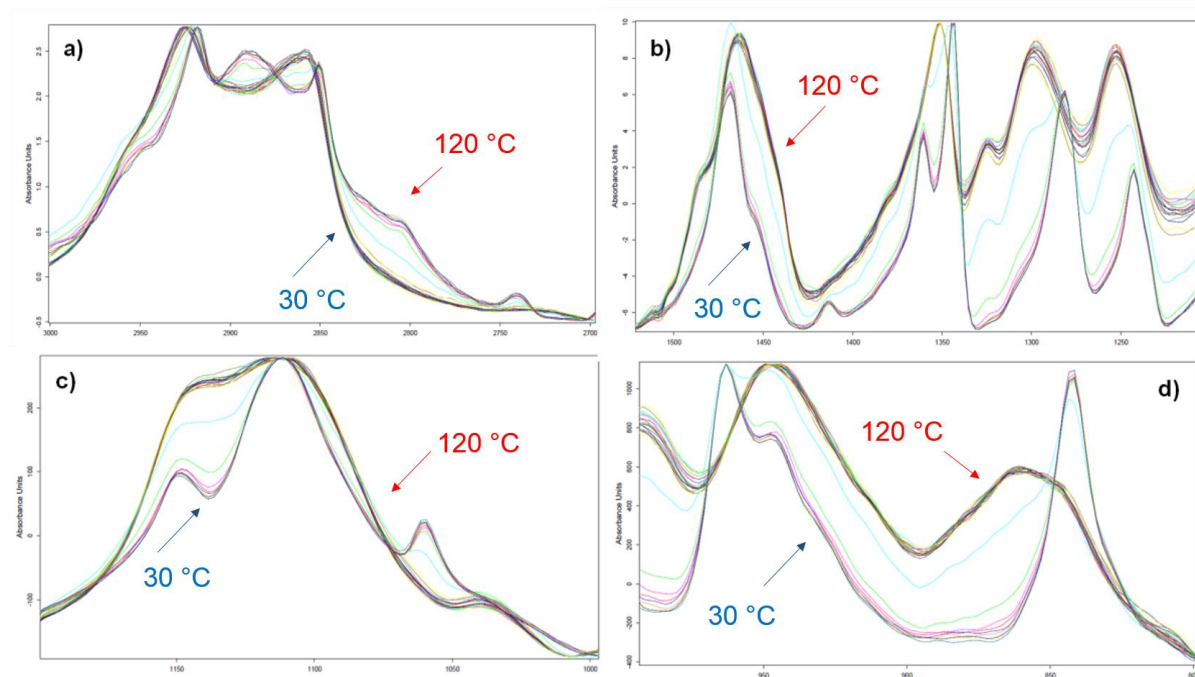
## ANNEXE II

Spectre infrarouge (transmission) du COP B (30% PEG) enregistré tous les degrés depuis l'état solide semi-cristallin (30°C) à l'état fondu amorphe (120°C) pour la région a) 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$ , b) 1200-1500  $\text{cm}^{-1}$ , c) 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  et c) 800-1000  $\text{cm}^{-1}$ .



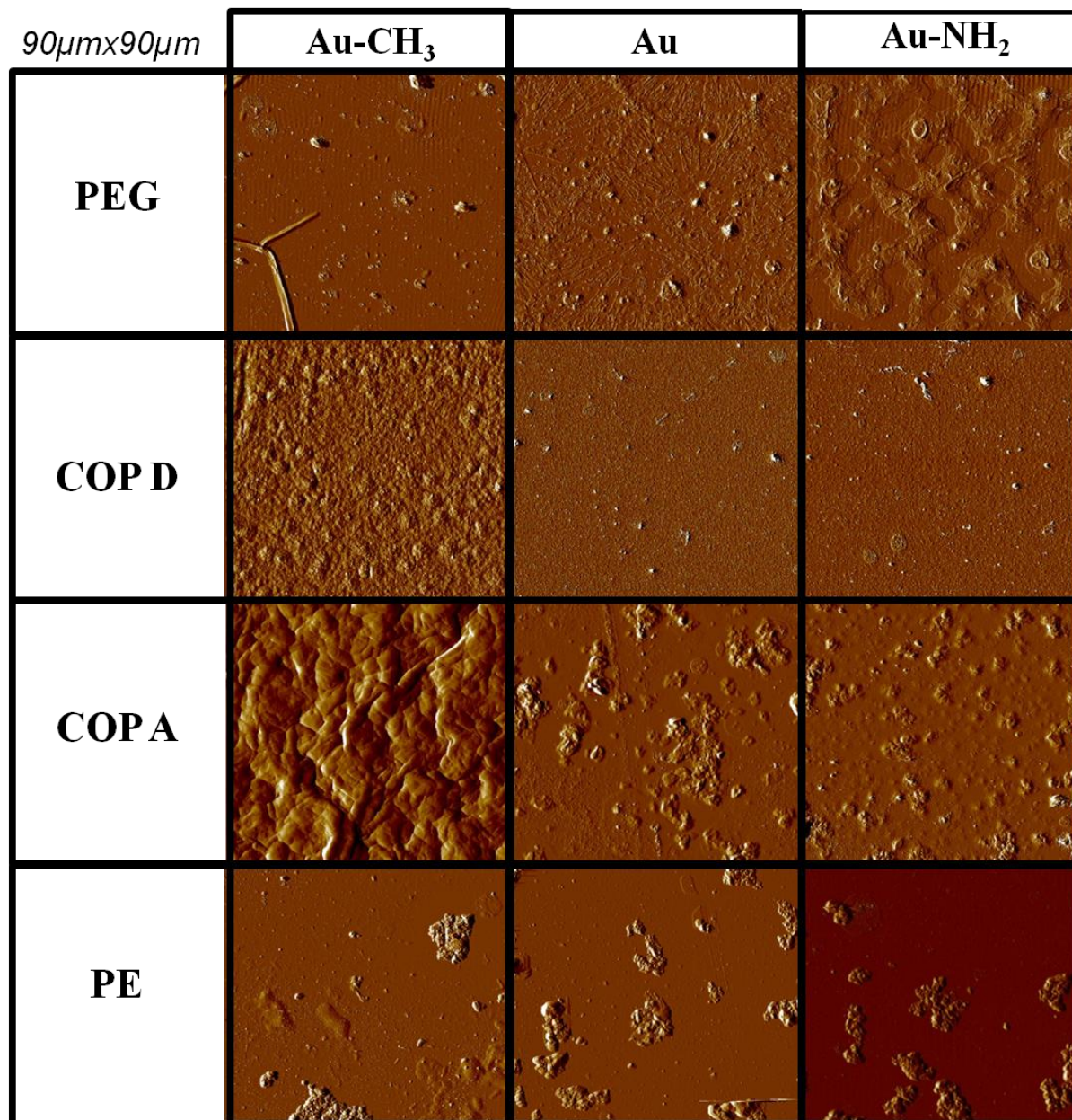
## ANNEXE III

Spectre infrarouge (transmission) du COP D (83% PEG) enregistré tous les degrés depuis l'état solide semi-cristallin (30°C) à l'état fondu amorphe (120°C) pour la région a) 2700-3100  $\text{cm}^{-1}$ , b) 1200-1500  $\text{cm}^{-1}$ , c) 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  et d) 800-1000  $\text{cm}^{-1}$ .



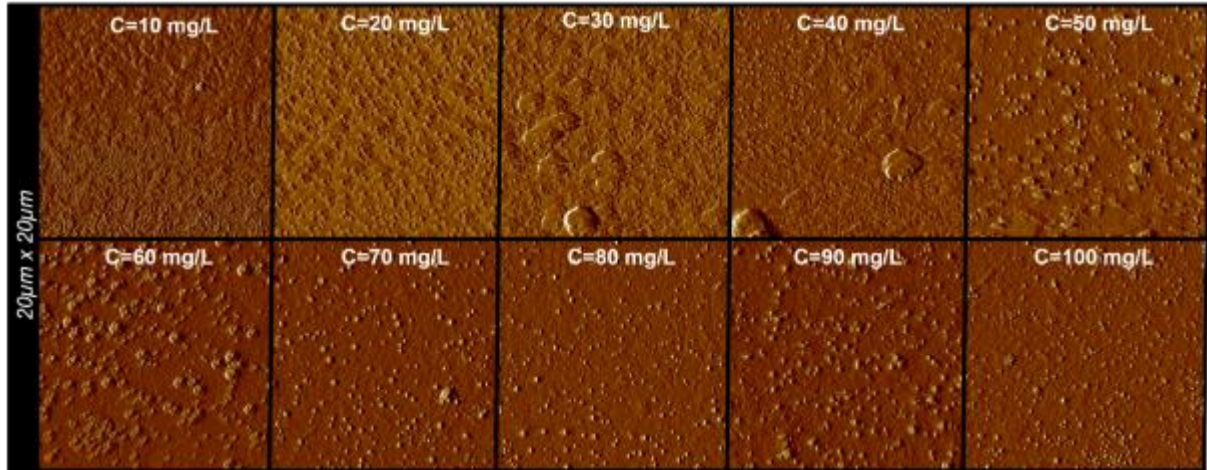
## ANNEXE IV

Images AFM (déflexion) en mode contact de films minces d'homopolymères PE et PEG et de copolymères PE-b-PEG déposés sur des substrats modèles.



### ANNEXE V

Images AFM (déflexion 20x20  $\mu\text{m}$ ) en mode contact pour des solutions de COP D (83% PEG) dans l'eau évaporées sur une lame de verre pour différentes concentrations.











# Organisation de copolymères à blocs amphiphiles Polyéthylène-b-Polyéthylène glycol aux interfaces solides et liquides

## Résumé

Les copolymères à blocs amphiphiles Polyéthylène-b-Polyéthylène glycol comportent un bloc hydrophile et un bloc hydrophobe, tous deux cristallisables. L'intérêt de cette thèse est de mieux comprendre le comportement de ces copolymères aux interfaces solides et liquides, via l'étude de la structure et de l'organisation des couches adsorbées. Des copolymères PE-b-PEG de différentes compositions ont été étudiés à l'état massique, mettant en évidence que le ratio PEG/PE ainsi que la longueur des blocs jouent un rôle significatif sur le taux de cristallinité, la morphologie et la croissance des structures cristallines. La caractérisation en films minces par spectroscopie PM-IRRAS et AFM a permis de déterminer quantitativement l'orientation des chaînes macromoléculaires de chaque bloc sur des substrats modèles hydrophiles et hydrophobes. L'adsorption des copolymères PE-b-PEG a par ailleurs été étudiée aux interfaces eau/air et eau/hexane par les méthodes de la goutte pendante et de la goutte oscillante. Les résultats, appuyés par des mesures de tailles de particules, ont montré que les copolymères sont capables de former des structures sphériques organisées à l'échelle nanométrique. L'influence de la composition du copolymère et de la nature des interfaces sur l'organisation des copolymères a ainsi permis d'élaborer des modèles d'adsorption des blocs aux interfaces.

**Mots-clés:** PE-b-PEG, copolymères amphiphiles, cristallinité, interface, film mince, tension de surface

## Résumé en anglais

Polyethylene-b-Polyethylene amphiphilic diblock copolymers are composed of one hydrophilic and one hydrophobic block, both able to crystallize. The aim of this thesis is to better understand the behaviour of PE-b-PEG copolymers at solid and liquid interfaces, via the study of the structure and the organization of adsorbed layers. The crystallinity of bulk PE-b-PEG copolymers with different composition was characterized, revealing that the ratio PEG/PE and the blocks length impact the crystallinity degree, the morphology and the growth of crystalline structures. Thin films characterization by PM-IRRAS spectroscopy and AFM allowed to determine quantitatively the macromolecular chains orientation on hydrophobic and hydrophilic substrates. PE-b-PEG copolymers adsorption at the water/air and water/hexane interfaces was studied thanks to the pendant drop and the oscillating drop techniques. These results, supported by particle size analysis, revealed that copolymers can organize as nanometric spherical structures. The influence of the copolymer composition and the type of interfaces on the organization then lead to the elaboration of adsorption models of PE and PEG blocks at solid and liquid interfaces.

**Key-words:** PE-b-PEG, amphiphilic copolymers, cristallinity, interface, thin film, surface tension